Zur Kenntnis der schwefelhaltigen Derivate des Anthrachinons.

Habilitationsschrift

zur Erlangung der venia legendi

der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen Fakultät

der

Albert-Ludwigs-Universität

zu

Freiburg im Breisgau

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

vorgelegt von

Friedrich Wolfgang Lenhard.

Freiburg i. B.
Speyer & Kaerner, Universitätsbuchhandlung.
1912.

Druck von A. Bonz' Erben in Stuttgart.

In vorliegender Arbeit ist eine Reihe schwefelhaltiger Stoffe des Anthrachinons behandelt.

Ganz besondere Berücksichtigung haben darin die Merkaptane und Derivate derselben gefunden, die

1) vom 1-Amino-2-Bromanthrachinon,
2) vom 1-Amino-2-4-Dibromanthrachinon,
3) vom 1-Amino-2-Brom-4-p-Toluidoanthrachinon,
4) vom 2-Amino-1-3-Dibromanthrachinon gewonnen wurden.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545318_0024

Inhaltsverzeichnis.

Historische Einleitung 7
Übersicht über die bis zum Beginn vorliegender Arbeit erkannten Eigenschaften der Anthrachinonmerkaptane und ihrer Derivate 15
Versuche mit 1-Amino-2-Bromanthrachinon 22
Typische Reaktionen in der Reihe der Anthrachinonmerkaptane in ihrer Anwendung auf das 1-Amino-2-Bromanthrachinon 23
Neue Reaktionen in der Anthrachinonmerkaptanreihe . . . 49
Versuche mit 1-Amino-2-4-Dibromanthrachinon 77
Verhalten der Anthrachinondisulfide bei hohen Temperaturen 81
Versuche mit 1-Amino-2-Brom-4-p-Toluidoanthrachinon 90
Versuche mit 2-Amino-1-3-Dibromanthrachinon 100

Historische Einleitung.

Bekanntlich gehören die Oxyderivate des Anthrachinons, unter ihnen das altbekannte und wichtige Alizarin zu den wertvollsten Farbstoffen der Technik. Ihre synthetische Darstellung hat das letzte Viertel des abgelaufenen Jahrhunderts gelehrt, und große Chemiker wie Graebe, Liebermann, Caro und Perkin[1]) haben sich um sie Verdienste erworben, welche in der Geschichte der Chemie unvergänglich bleiben werden.

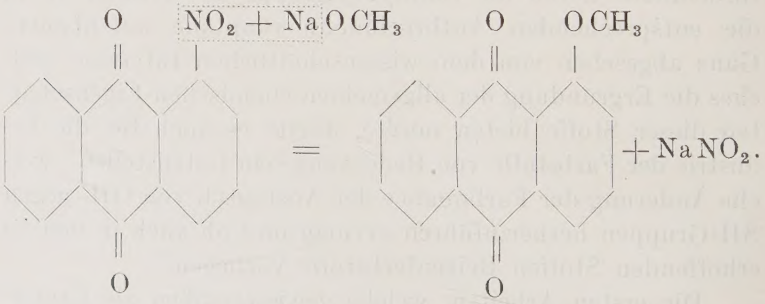
Es erscheint daher als durchaus begreiflich, daß neben dem Bestreben, die zahlreichen Oxyderivate des Anthrachinons darzustellen und ihre Natur zu ergründen, in Wissenschaft wie Technik schon sehr bald sich auch das Interesse kundgab, die Hydroxylgruppen in den Oxyderivaten des Anthrachinons durch die Sulfhydrylgruppe zu ersetzen, d. h. die entsprechenden Anthrachinonmerkaptane aufzubauen. Ganz abgesehen von dem wissenschaftlichen Interesse, welches die Ergründung der allgemeinen chemischen Eigenschaften dieser Stoffe bieten mußte, durfte es auch für die Industrie der Farbstoffe von Bedeutung sein festzustellen, welche Änderung der Farbnuance der Austausch von OH- gegen SH-Gruppen herbeizuführen vermag und ob auch in den zu erhoffenden Stoffen Beizenfarbstoffe vorliegen.

Die ersten Arbeiten, welche gewissermaßen als Grundlage zu allen späterhin angestellten Versuchen zur Darstellung der Anthrachinonmerkaptane aufgefaßt werden müssen, reichen in das Jahr 1893 zurück.

---

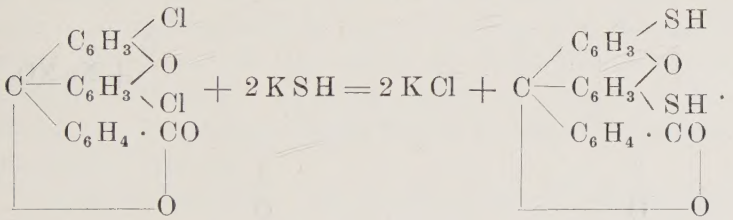
[1]) B. 3, 359. A. 160, 130. B. 1, 49. A. Spl. 7, 297.

Während von Dinitroderivaten des Benzols sowohl der ortho-[1])- wie para-[2])Reihe schon frühzeitig — im Jahre 1876 — festgestellt worden war, daß durch Erhitzen mit Natron ein Ersatz der einen Nitrogruppe gegen OH, also die Bildung von Nitrophenolen durchführbar war, erfahren wir doch erst 17 Jahre später aus einem Patente der Farbwerke Meister Lucius und Brüning in Höchst,[3]) daß dieses Verfahren auch für die Dinitroderivate in der Anthrachinonreihe anwendbar ist, wenn statt wäßriger Alkalien alkoholisches Kali oder Natron verwendet wird, und daß dabei in glatter Reaktion Nitrooxyanthrachinone erhalten werden können. Im gleichen Jahre reichten die gleichen Farbwerke[4]) ein „Verfahren zur Darstellung des Methyläthers des o-Oxyanthrachinons" zum Patente ein. Sie hatten gefunden, daß schon durch anhaltendes Kochen des o-Nitroanthrachinons mit Ätznatron und Methylalkohol unter Rückfluß die Nitrogruppe eliminiert wird und an ihre Stelle der Methoxylrest tritt. Dieses Patent erfuhr im darauffolgenden Jahre noch einen Zusatz, welcher besagte, daß auch die Dinitroderivate des Anthrachinons, namentlich solche in 1,5- und 1,6-Stellung, der gleichen Reaktion zugängig seien.



[1]) B. 9, 1828.
[2]) Rec. 13, 101.
[3]) D.R.P. 73860 Kl. 22.
[4]) D.R.P. 75054 Kl. 22.

Sechs Jahre darauf war es Gattermann[1]) gelungen, im Fluoresceïnchlorid die beiden Chloratome mit größter Leichtigkeit durch die SH-Gruppe oder die Reste von Thiophenolen zu ersetzen. Diese Tatsache war um so überraschender, als A. v. Bayer weder durch Erhitzen mit wäßrigem oder alkoholischem Kali noch durch die Kalischmelze die Rückverwandlung des Fluoresceïnchlorids in Fluoresceïn erreichen konnte. Schon ganz kurzes Erwärmen des Chlorides mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat oder den Alkalisalzen von Thiophenolen auf dem Wasserbade führte in äußerst glatt verlaufender Reaktion zum Dithiofluoresceïn oder dessen aromatischen Estern.



Diese Beobachtung einerseits, wie andererseits die aus den Patentangaben hervorgehende Möglichkeit der Bildung von Oxyanthrachinonen aus Nitro- und Dinitroderivaten des Anthrachinons veranlaßte Gattermann die Einwirkung von Schwefelalkalien auf nitrierte Anthrachinone zu untersuchen,[1] wobei es wahrscheinlich war, daß hierbei die Merkaptane der Anthrachinonreihe entstehen würden.

$$\text{Anthr.}\boxed{NO_2 + K}SH = \text{Anthr.}\,SH + NO_2K.$$

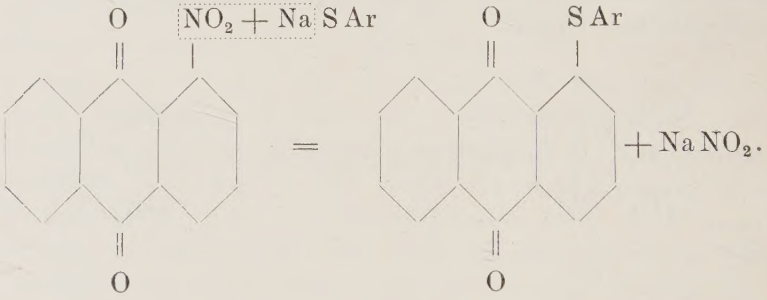
Bei den angestellten Versuchen trat denn auch eine lebhafte Reaktion ein, jedoch nicht in dem gewünschten Sinne. Die Nitrogruppe war nicht gegen den Sulfhydrylrest ausge-

[1]) B. 32. 1127.

[2]) Otto Pohl, Diss. Freiburg 1904.

tauscht, sondern nur zur Amidogruppe reduziert worden, so daß statt der erhofften Anthrachinonmerkaptane nur Amidoanthrachinone erhalten wurden.

Gattermann versuchte nun statt der Schwefelalkalien die Alkalisalze von Thiophenolen auf Nitroanthrachinone einwirken zu lassen, da die Versuche mit Fluoresceïnchlorid eine analoge Wirkungsweise dieser beiden Stoffe erwiesen hatten; und hierbei verlief die Reaktion im gewünschten Sinne unter Bildung von aromatischen Thioestern der Anthrachinonreihe.



Auf diese Weise wurden besonders Phenyl- und Tolylester des 1-Merkaptans erhalten. Auch das 1,5-Dinitroanthrachinon lieferte ohne Schwierigkeiten die gewünschten Ester des Thioanthrarufins. Der Versuch, aus 1,8-Dinitroanthrachinon die entsprechenden Thioester zu gewinnen, versagte jedoch ebenso wie jede Bemühung, die Alkalisalze aliphatischer Merkaptane analog den aromatischen in Reaktion zu bringen.

Da die Äther der Sauerstoffphenole sich leicht aufspalten lassen, hoffte Gattermann ohne Schwierigkeiten auch für die Thioäther der Anthrachinonreihe ein geeignetes Verseifungsmittel zu finden und so in den Besitz der freien Anthrachinonmerkaptane zu gelangen. Unerwarteterweise versagten jedoch alle Verseifungsmittel ihre Dienste, sogar das sonst so leicht wirkende Aluminiumchlorid.

Vier Jahre verflossen inzwischen, während welcher die

Literatur keine Mitteilungen mehr über die begonnenen Versuche aufweist und es scheint, als ob die Versuche, zu den Anthrachinonmerkaptanen zu gelangen, aufgegeben seien. Diese Ruhepause existierte jedoch nur scheinbar, denn in Wirklichkeit unternahm Gattermann inzwischen recht zahlreiche Versuche, der Merkaptane habhaft zu werden, indem er alle Methoden, welche in anderen, niedermolekularen Reihen bei der Darstellung von Merkaptanen zum Ziele führten, auch nach und nach in der Anthrachinonreihe durchprobierte, aber — wie schon das Fehlen einer Publikation besagt — mit keinen Erfolgen.

So wurde versucht, beispielsweise aus den Sulfosäuren der Anthrachinone die Sulfochloride zu gewinnen, deren Reduktion zu Merkaptanen in anderen Reihen gute Resultate ergibt. War schon die Darstellung der Sulfochloride eine in der Anthrachinonreihe schwierige Arbeit, so versagte die Reduktion zum Merkaptan, da gleichzeitig auch die CO-Gruppen mitreduziert wurden.

Auch die bewährte, von Gattermann[1]) aufgefundene Reaktion, aromatische Amine erst über die Diazoverbindungen hinweg mit schwefliger Säure in Gegenwart von Kupferpulver in Sulfinsäuren überzuführen und diese durch Reduktionsmittel in Merkaptane zu verwandeln, versagte schon in der ersten Phase in der Anthrachinonreihe.

I. Anthr. $N_2 \cdot SO_4H + SO_3H_2 =$ Anthr. $N_2 \cdot SO_3H +$ SO_4H_2.

II. Anthr. $N_2 \cdot SO_3H - O =$ Anthr. $N_2 \cdot SO_2H$.

III. Anthr. $N_2 \cdot SO_2H = N_2 +$ Anthr. SO_2H.

IV. Anthr. $SO_2H + 2H_2 =$ Anthr. $SH + 2H_2O$.

Es wurde dann weiterhin auch versucht, mit Hilfe der Leuckartschen Reaktion[2]) das gewünschte Ziel zu erreichen. Hierbei läßt man bekanntlich Diazoverbindungen auf die

[1]) B. 32, 1136.

[2]) D.R.P. 45120 Kl. 22. B. 21, 915.

Salze der Xanthogensäure einwirken, wobei Äther derselben entstehen, die sich leicht zu Thiophenolen verseifen lassen.

$$Ar N_2 \cdot Cl + CS\begin{cases} SM \\ OC_2H_5 \end{cases} = CS\begin{cases} SAr \\ OC_2H_5 \end{cases} + N_2 + MCl.$$

$$CS\begin{cases} SAr \\ OC_2H_5 \end{cases} + HOH = COS + C_2H_5OH + Ar \cdot SH.$$

Auch diese Reaktion ließ sich in der Anthrachinonreihe nicht mit Erfolg durchführen, vielmehr resultierten bei allen Versuchen schwer zu reinigende Stoffe, aus denen keine reinen Merkaptane zu gewinnen waren. Gattermann versuchte hierauf mit seinen Schülern die Amidoanthrachinone nach der Sandmeyerschen Reaktion, also in Gegenwart von Kupferrhodanür in Rhodananthrachinone überzuführen und hoffte, durch Spaltung derselben mit Säuren oder Schwefelalkalien, die entsprechenden Merkaptane zu gewinnen.

In der Tat trat auch bei den angestellten Versuchen die gewünschte Rhodanidbildung ein, wenn auch die Gewinnung reiner Produkte nur durch mühsame Arbeit und große Opfer an Zeit durch Extraktion der Reaktionsmasse mit geeigneten Lösungsmitteln durchgeführt werden konnte. Es war daher als großer Fortschritt zu betrachten, als im Verlaufe solcher Versuche die Beobachtung gemacht wurde, daß die Diazorhodanide der Anthrachinonreihe sich wie die Diazojodide in anderen Reihen verhielten, d. h. daß sie auch ohne Gegenwart von Kupferrhodanür allein schon durch Kochen in wäßriger Lösung in Kernrhodanide übergingen.

$$\text{Anthr. } N_2 \cdot SCN = \text{Anthr. } SCN + N_2.$$

Da die Amidoanthrachinone nur schwach basische Eigenschaften zeigen, so lösen sie sich nicht in verdünnten Säuren. Zur Diazotierung verwandte man daher Lösungen in konz. Schwefelsäure und diazotierte mit Nitrosylschwefelsäure. In vielen Fällen schieden sich beim Aufgießen der so

entstandenen Diazolösungen auf Eis sofort schwer lösliche, kristallisierte Diazosulfate ab, die dann beim Verkochen mit Rhodankalium in wäßriger Lösung ebenfalls besonders reine, zum Teil direkt kristallisierte Rhodanide lieferten.

Der erste Schritt zur Merkaptangewinnung war nun mit Erfolg getan, bald aber sollten neue Schwierigkeiten sich einstellen. Für die Aufspaltung der bis jetzt bekannten Rhodanide zu Merkaptanen sind in der Literatur zwei Methoden angeführt:

1. Erhitzen mit Salzsäure.

$$(\text{Anthr.})\ SCN + HCl = (\text{Anthr.})\ SH + CNCl.$$

Doch weder bei milderen Bedingungen, wo überhaupt keine Spaltung eintrat, noch bei energischer Einwirkung konnte die Reaktion im gewünschten Sinne durchgeführt werden. Aus dem Produkte, welches erhalten wurde, ließen sich Merkaptane nicht isolieren.

2. Aber auch die zweite allgemein gebräuchliche Spaltungsmethode durch Erhitzen der Rhodanide mit alkoholischen Schwefelalkalien

$$(\text{Anthr.})\ SCN + KSH = (\text{Anthr.})\ SH + KSCN$$

ließ sich in der Anthrachinonreihe nicht anwenden. Die Einwirkung dieser Alkalisulfide bewirkte wohl eine Spaltung der Rhodangruppe, rief jedoch zugleich eine Reduktion an den CO-Gruppen hervor, die durch spätere Einwirkung oxydierender Agentien nicht mehr rückgängig gemacht werden kann, weil diese zugleich auch auf die SH-Gruppen oxydierend einwirken.

So war es denn ganz außerordentlich wichtig, daß es Gattermann gelang, in alkoholischem Kali oder Natron ein Spaltungsmittel für Anthrachinonrhodanide zu entdecken. Die Aufspaltung derselben verläuft hierbei so überraschend leicht, daß in vielen Fällen nur ein kurzes Erhitzen derselben in einer etwa 10%igen Lösung der beiden erwähnten Mittel

genügt, um quantitative Umsetzung zum entsprechenden Merkaptid herbeizuführen.

$$\text{Anthr. S CN} + \text{HO H} = \text{Anthr. SH} + \text{CNOH}.$$

Mit der Auffindung dieser Reaktion, die erst im Jahre 1908 gelang, waren nun alle Schwierigkeiten behoben, die sich den Bemühungen um die Darstellung der Anthrachinonmerkaptane während nahezu 15 Jahren entgegengestellt hatten, und damit war ein wirklich gutes Verfahren ausgearbeitet worden, um von den leicht zugänglichen Amidoanthrachinonen in glatt verlaufender Reaktion zu den reinen Merkaptanen zu kommen.

Noch im gleichen Jahre ist es den Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co. in Elberfeld geglückt, einen anderen Weg aufzufinden, um zu den gesuchten Merkaptanen zu gelangen. Wie aus der Patentliteratur[1]) hervorgeht, findet in fast quantitativem Verlaufe eine Umsetzung zu den Alkalisalzen der entsprechenden Merkaptane statt, wenn man auf Halogen-Anthrachinone Alkali-Sulfide oder Polysulfide einwirken läßt.

$$\text{Anthr. Cl} + \text{Na SNa} = \text{Anthr. SNa} + \text{NaCl}.$$

Da auch diese Methode sehr gute Ausbeuten lieferte und sich als praktisch gut durchführbar erwies, so liegen zu Beginn vorliegender Arbeit für die Erzeugung der lange Zeit schwer zugänglichen Anthrachinonmerkaptane zwei vorzügliche Methoden vor, welche in kürzester Zeit reine Stoffe zu liefern vermögen, das „Gattermannsche“ und das „Elberfelder“ Verfahren. Als direkte Ausgangsmaterialien für die Gewinnung der Merkaptane der Anthrachinonreihe kommen daher auch nur zwei Klassen von Abkömmlingen dieses Chinons in Betracht, die Amido- und die Halogenderivate, Substanzen, die leicht und in großer Reinheit beschafft werden können.

[1]) D.R.P. 206536 und 204722 Kl. 22.

Gattermann hat nun mit seinen Schülern eine Anzahl Anthrachinonmerkaptane der 1- und 2-Reihe hergestellt, sie durch zahlreiche Derivate näher gekennzeichnet, und zum Gegenstand genauer Untersuchungen gemacht. Das Ergebnis dieser Forschungen bis zum Beginn vorliegender Arbeit möge im folgenden Abschnitt kurz überblickt werden.

Übersicht über die bis zum Beginn vorliegender Arbeit erkannten Eigenschaften der Anthrachinonmerkaptane und ihrer Derivate.

Die Merkaptane der Anthrachinonreihe lassen sich aus ihren intensiv gefärbten alkoholisch-alkalischen, mit Wasser verdünnten Lösungen durch Zusatz verdünnter Säuren ausfällen und stellen je nach ihrer Natur gelbe bis violette Stoffe dar. Ihre Reindarstellung ist mit Schwierigkeiten verbunden, da sie eine große Neigung besitzen, in Disulfide, selbst bei Luftabschluß, überzugehen.

Die Alkalisalze der Merkaptane sind stark gefärbt und zeigen vertieftere Nuancen als die der entsprechenden Oxyanthrachinone.

Der Eintritt der SH-Gruppe anstelle von OH-Gruppen erzeugt — wie Gattermann schon in seiner Arbeit über Fluoresceïnchlorid fand — allgemein eine Vertiefung der Färbung.

Viele Anthrachinonderivate zeigen charakteristische Absorptionsspectra. Um den Einfluß kennen zu lernen, den der Eintritt eines S-Atoms anstelle eines O-Atoms bewirkt, wurden Absorptionsspectra verschiedener Derivate von Anthrachinonmerkaptanen wie der entsprechenden Oxyanthrachinone in ihren Lösungen in konz. Schwefelsäure verglichen, und auch hierbei die Beobachtung gemacht, daß die Ein-

führung von S eine Verschiebung der Absorptionsstreifen nach dem blauen Teile des Spectrums bewirkt.

Die Bildung der Disulfide verläuft äußerst glatt. Um den bei Luftabschluß schon erfolgenden Übergangsprozeß zu beschleunigen, werden drei Verfahren angewendet:

1. Durchsaugen eines Luftstromes durch die schwach erwärmte alkoholisch-alkalische Merkaptidlösung.

2. Zusatz von alkalischer Ferricyankaliumlösung oder

3. verdünntem Wasserstoffsuperoxyd zur alkoholisch-alkalischen Merkaptidlösung.

Eine Ausnahme im Allgemeinverhalten macht das 2-Merkaptan, das der Oxydation zum Disulfid bedeutend schwerer unterliegt und das so beständig ist, daß es leicht umkristallisiert werden kann. Die Disulfide sind meist schön kristallisierte Stoffe, deren Farbe von der Art, Zahl und Stellung der im Molekül noch vorhandenen Substituenten abhängig ist.

Aus Dimerkaptanen lassen sich keine Disulfide von einheitlicher Beschaffenheit gewinnen.

Die Alkalisalze der Anthrachinonmerkaptane zeichnen sich durch größere Reaktionsfähigkeit aus, als die der Oxyanthrachinone. Ihre Umsetzung mit Halogenalkylen wie Jodmethyl, Jodäthyl, Benzylchlorid u. a. erfolgt so überaus leicht, daß schon gelindes Erwärmen dieser Halogen-Alkyle und -Aryle mit der wäßrigen, alkoholisch-alkalischen Merkaptidlösung zur Bildung und Abscheidung der meist direkt kristallisierten Äther führt.

Durch geeignete Oxydationsmittel sind diese Äther leicht in Sulfone überzuführen.

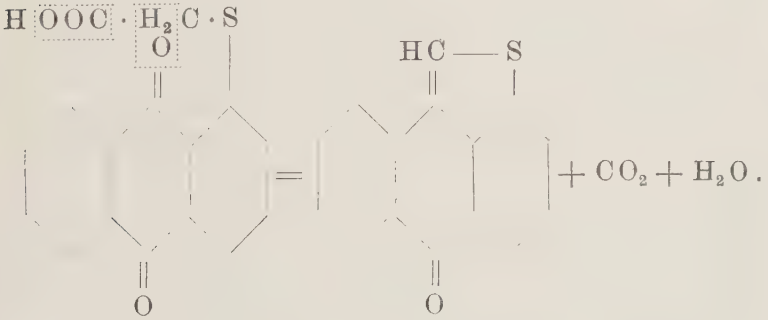
Auch Dihalogenkohlenwasserstoffe reagieren mit zwei Molekülen der Merkaptane, ja sogar Halogen, das an einem doppelt gebundenen Kohlenstoffatom haftet. Hierbei wurde die Wahrnehmung gemacht, daß durch den Eintritt einer doppelten Bindung eine Vertiefung der Färbung hervorgerufen wird, eine Beobachtung, die auch an anderen Derivaten ihre Bestätigung gefunden hat.

Auch Derivate, die in anderen, niedriger molekularen Reihen nicht gelingen, sind in der Anthrachinonreihe leicht zugänglich. So läßt sich z. B. bei einem Überschuß an Äthylenbromid eine asymmetrische, einseitige Umsetzung mit dem 1-Alkalimerkaptid erreichen und ein Bromäthyläther des Merkaptans gewinnen.

Aus ihm läßt sich mit alkoholischem Kali Bromwasserstoff abspalten. Der hierbei resultierende Vinyläther lagert wie alle ungesättigten Verbindungen leicht zwei Atome Brom an und läßt sich durch geeignete Mittel dann auch zwei Moleküle Bromwasserstoff entziehen, um in einen ungesättigten Äther mit dreifacher Bindung überzugehen.

Monochloressigsäure läßt sich ebenfalls leicht mit den Anthrachinonmerkaptanen in alkalischer Lösung unter Bildung gut kristallisierter Thioglycolsäuren umsetzen.

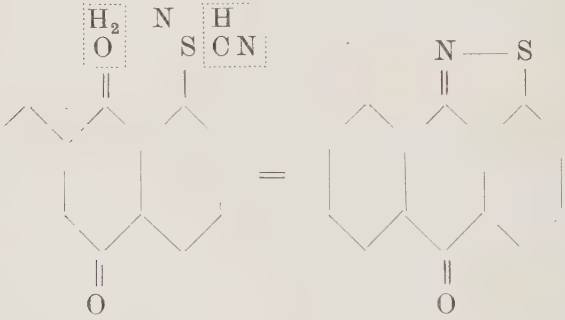
Versuche, wasserabspaltende Mittel auf 1-Thioglycolsäuren einwirken zu lassen, führten zu einem Thiophenringschluß unter Abspaltung von einem Molekül Wasser und einem Molekül Kohlensäure.



Obwohl eine so große Neigung zum Thiophenringschluß besteht, war es, wie Aseff[1]) fand, nicht möglich, denselben zweimal zu erzeugen und aus der 1,4-Dithioglycolsäure das Dithiophen zu gewinnen.

[1]) Wladimir Aseff, Diss. Freibg. 1909.

Eine weitere, andersartige, in der Reihe der α-Merkaptane ebenfalls sehr leicht eintretende Ringbildung wurde erzielt, als α-Rhodanide im Bombenrohre mit wäßrigem oder alkoholischem Ammoniak erhitzt wurden. Es fand unter Abspaltung von einem Molekül Blausäure und einem Molekül Wasser Bildung eines Thiazolringes statt.



Im Gegensatz zur Thiophenringbildung war die Erzeugung des Thiazolringes auch aus Dirhodaniden in 1,4- sowohl wie in 1,5-Stellung ohne Schwierigkeiten durchführbar. Alle Thiazole zeigen nur schwache Gelbfärbung. Um den Einfluß des Thiazolringes auf die Färbung zu ergründen, war es interessant, daß auch Amidorhodanide, in welchen die Amidogruppe in 4-, 5-, oder 8-Stellung zu der in 1-Stellung sitzenden Rhodangruppe sich befand, solche Ringschließungen eingingen. Die entstandenen Amidothiazole waren natürlich durch den Einfluß der auxochromen Amidogruppe gefärbte Stoffe; allein die beobachtete Färbung unterschied sich nicht wesentlich von der des reinen 1-Aminoanthrachinons. Da die Amidothiazole sich über ihre Rhodanverbindungen leicht in Merkaptane überführen ließen, so war es möglich, daß auch an der violetten, alkalischen Merkaptidlösung, die in der Farbe ganz der des 1-Anthrachinonmerkaptids gleichkam, der für die Färbung indifferente Charakter der Thiazolgruppe konstatiert werden konnte.

Eine wichtige Eigenschaft haben alle Anthrachinonmerkaptane gemein, nämlich, daß sie gute, gleichmäßig aufziehende Wollfarbstoffe sind. Das für alle Merkaptane dieser Reihe anwendbare Färbeverfahren ist sehr einfach und beruht darauf, daß gut genetzte Wolle mit dem in wäßriger Suspension befindlichen Merkaptan angewärmt und schließlich längere Zeit zum Sieden erhitzt wird. Bei niederen Temperaturen zieht hierbei das in der Regel etwas dunkler gefärbte Merkaptan auf die Faser, kann jedoch mit Seife glatt wieder abgewaschen werden. Erst bei längerem Sieden lichtet sich die Färbung auf der Faser, und es beginnt auf ihr die Bildung des Disulfides, welches nunmehr festhaftet und durch Seife nicht mehr abgewaschen werden kann.

Dieser Übergang des Merkaptans zum Disulfid geht auch bei Abschluß der Luft und in einer Kohlensäureatmosphäre vor sich. Für diesen eigenartigen Oxydationsvorgang hat man z. Zt. drei Möglichkeiten angenommen:

a) Die Oxydation erfolgt unter Mitwirkung von Wasser, wobei sich gleichzeitig eine Oxydation und Reduktion vollzieht.

b) Die Merkaptane gehen unter Abspaltung von elementarem Wasserstoff in die Disulfide über.

c) Die Wolle an sich schon vermag die oxydierende Wirkung hervorzubringen.

Eine besonders interessante Erscheinung ergab sich, als Ausfärbungen mit Merkaptanen vollzogen wurden, welche zugleich Oxygruppen enthielten. Solche Oxymerkaptane stellen sich als polychromatische Farbstoffe dar, denn sie verhalten sich, wie man dies während der Ausfärbung beobachten kann, einmal wie Disulfidküpenfarbstoffe und dann auch wie Beizenfarbstoffe. Um Klarheit über den Verlauf der Ausfärbung mit Oxymerkaptanen zu erhalten, stellte man folgende Versuche an: Reine Wolle, wie auch solche, die mit Metallsalzen gebeizt war, wurde mit einem nicht substituierten Merkaptan ausgefärbt, wobei sich ergab, daß

gebeizte wie ungebeizte Wolle genau in gleicher Weise angefärbt wurde. Aus dieser Beobachtung war einwandfrei zu schließen, daß die Anthrachinonmerkaptane keiner Lackbildung fähig sind. Hierauf wurden ebenfalls beide Arten Wolle mit einem Oxyanthrachinonmerkaptan gefärbt, wobei auf den gebeizten Wollstreifen eine viel tiefere Nuance in der Färbung aufgezogen war, als auf den nicht gebeizten Wollstoff. Somit war der Doppelcharakter dieser Farbstoffe dargetan. Eine Beobachtung der Wolle in der Flotte ließ erkennen, daß zunächst die Disulfidfarbe aufzieht und erst dann, wenn diese auf der Faser festhaftet, bei längerem Kochen die Lackbildung unter entsprechender Vertiefung der Nuance vor sich geht.

Im Verlaufe der mit den einfachen wie den zahlreichen substituierten Anthrachinonmerkaptanen angestellten Versuche ließen sich gewisse Gesetzmäßigkeiten im Verhalten verschiedener Derivate festlegen, welche sich aus dem Eintritt der Substituenten in die im Anthrachinonmolekül möglichen Stellungen erklären ließen. Die hauptsächlichsten Beobachtungen seien im Folgenden noch kurz erwähnt:

Zunächst scheint ein offenbar durchgreifender Unterschied zwischen den Merkaptanen der 1- und 2-Reihe zu bestehen. Schon die Bildung des 2-Merkaptans aus dem 2-Rhodanid verläuft schwerer als in der 1-Reihe. Es ist das einzige Merkaptan, bei welchem zugleich die Mitentstehung von 2-Oxyanthrachinon als Verunreinigung beobachtet wurde. So läßt es sich beispielsweise leicht durch Umkristallisieren reinigen, ohne hierbei in Disulfid überzugehen. Um Ausfärbungen mit ihm zu erzielen muß mindestens während einer Stunde zum lebhaften Sieden erhitzt werden. Aus dem gleichen Grunde verlaufen auch die Umsetzungen des 2-Alkalimerkaptides mit Halogenalkylen leichter als in der 1-Reihe, wo meistens nebenbei die leichte Bildung von Disulfid den Verlauf der Reaktion störend beeinflußt. Während das 1-Merkaptan schöne goldgelbe Färbungen liefert, sind die mit dem 2-Merkaptan zu erzielenden Ausfärbungen un-

ansehnlich schmutziggelb. Überhaupt sind alle 2-Verbindungen weniger gefärbt und schlechter kristallisierbar.

Was die Nuancierung der Färbungen anlangt, welche durch den Eintritt von Substituenten in das Molekül des Anthrachinonmerkaptans hervorgerufen werden, so sind hierbei folgende Gesetzmäßigkeiten beobachtet worden:

Nichtauxochrome Gruppen, wie die Halogen- oder Sulfogruppen, vermögen keine wesentliche Änderung in der Färbung der Merkaptane hervorzurufen. Zu diesen nichtauxochromen Gruppen rechnen auch — wie schon erwähnt — die Thiophen- und Thiazol-Ringe.

Der Eintritt auxochromer Gruppen, wie der Amido- und Oxy-Gruppe ruft dagegen starke Änderung in der Eigenfarbe des 1- wie des 2-Merkaptans hervor. Besonders eingehend ist dieser Einfluß für die Reihe des 1-Merkaptans geprüft worden und es hat sich ergeben, daß die intensivste Färbung erreicht wird, wenn die 4-Stellung durch auxochrome Gruppen ersetzt wird. Es folgt dann bei abnehmender Intensität der Färbung die 8- und dann die 5-Stellung.

Gegenüber der intakten Amidogruppe vermag der Ersatz eines oder auch beider Wasserstoffatome durch eine Methylgruppe eine weitere stufenweise Vertiefung der Farbe hervorzurufen, die sich aber dann dem oben angeführten Schema anpaßt, also in der 4-Stellung am intensivsten, in der 5-Stellung am geringsten ist.

Bis zum Beginn vorliegender Arbeit waren folgende Derivate des Anthrachinons als Ausgangsmaterialien zum Studium der Anthrachinonmerkaptane eingehender Untersuchung unterworfen worden, deren Resultate in Dissertationen niedergelegt sind.

1-5-Diamidoanthrachinon und 1-Oxy-4-Amidoanthrachinon.[1])

α-Aminoalizarin und 1-Amino-4-Nitro-Anthrachinon.[2])

[1]) Albert Gundlach, Diss. Freibg. 1908.

[2]) Wladimir Aseff, Diss. Freibg. 1909.

α-Amidoanthrachinon.[1])
β-Aminoanthrachinon.[2])
1-Amido-4-Methylamidoanthrachinon.[3])
1-4-Diamidoanthrachinon.[4])
1-Amino-2-Methoxyanthrachinon.[5])

Versuche mit 1-Amino-2-Brom-Anthrachinon.

In meiner Arbeit wandte ich mich zunächst der Untersuchung des 1-Amino-2-Bromanthrachinons zu, da dieser Stoff meiner Auffassung nach für die Untersuchung der Merkaptane in der 1- wie in der 2-Reihe ganz vorzüglich sich eignen mußte. Vermöge seiner Konstitution mußte es möglich sein, auf ihn in beliebiger Reihenfolge die bis dahin bekannten, einleitend schon erwähnten Bildungsmethoden der Anthrachinonmerkaptane anzuwenden.

So hoffte ich durch stufenweisen Ersatz der Amidogruppe wie des Bromatoms durch den Sulfhydrylrest schließlich zum freien Dithioalizarin gelangen zu können, ein Stoff, der, als geschwefelter Abkömmling eines unserer besten und wichtigsten Beizenfarbstoffe besonders dazu geeignet sein mußte, ein klares Bild der wichtigsten Unterschiede dieser beiden Körperklassen zu ergeben. Wie ich schon an dieser Stelle anführen möchte, ist es mir leider nicht gelungen, dieses Ziel zu erreichen, und ich mußte mich damit begnügen, wenigstens einige Äther des erstrebten Dithiophenols dargestellt zu haben.

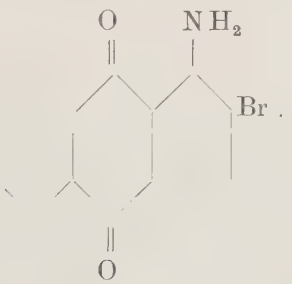
[1]) Ewald Herzog, Diss. Freibg. 1909 und Walter Maass, Diss Freibg. 1910.
[2]) Werner Koch, Diss. Freibg. 1910.
[3]) Ludwig Schäfer, Diss. Freibg. 1910.
[4]) Alfred Suchier, Diss. Freibg. 1910.
[5]) Ernst Geiringer, Diss. Freibg. 1911.

Ich betrachtete es zunächst als meine Aufgabe, diejenigen Reaktionen, welche in den erwähnten Arbeiten mit anderen Ausgangsmaterialien zur Charakterisierung der Merkaptane angestellt wurden, auch mit dem 1-Amino-2-Bromanthrachinon durchzuführen, um mich dann einer Reihe neuer Versuche, die in der Anthrachinonreihe bislang noch nicht angestellt worden waren, zuzuwenden.

Typische Reaktionen in der Reihe der Anthrachinonmerkaptane in ihrer Anwendung auf das 1-Amino-2-Brom-Anthrachinon.

Ausgangsmaterial.

1-Amino 2-Brom-Anthrachinon.



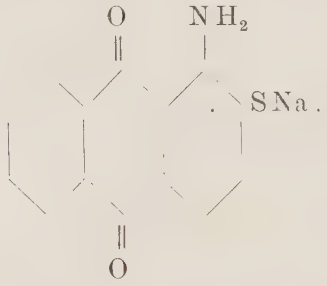
Das Ausgangsmaterial, das ich in großer Menge dem liebenswürdigen Entgegenkommen der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld verdanke, war zum größten Teil so rein beschaffen, daß es zu allen meinen Versuchen direkt Verwendung finden konnte. Um es in analysenreinem Zustande zu erhalten, mußte es zweimal aus Eisessig umkristallisiert werden, wobei es in langen, zinnoberroten Nadeln, die bei 181° scharf schmelzen, erhalten wurde. Das reine Material löst sich in Aceton schwer, ist dagegen außer in Eisessig auch in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Nitrobenzol leicht löslich. Das Aminobromanthrachinon wurde durch Stickstoff- und Halogenbestimmung identifiziert.

Analyse:

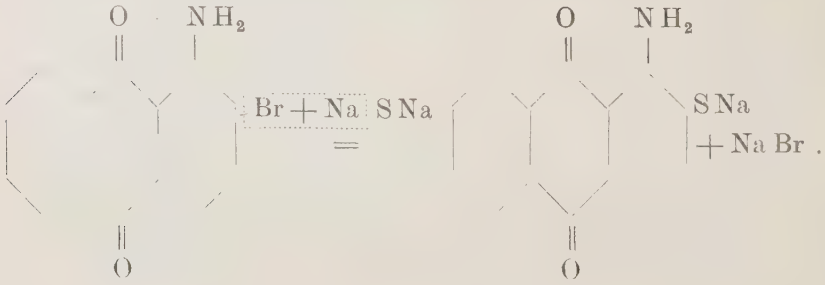
0,2454 g Substanz gaben 10,5 ccm N bei 21° und 737 mm Hg.
1) 0,1287 g Substanz gaben 0,0808 g Ag Br
2) 0,1522 g „ „ 0,0944 g Ag Br.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{14} H_8 O_2 N Br = 301{,}99$	
N 4,64%	4,70%
Br 26,46%	1) 26,72%
	2) 26,40%

1-Amino-2-Natriummerkaptid.

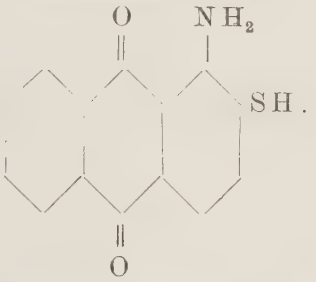


Erhitzt man Aminobromanthrachinon mit alkoholischem Schwefelnatrium auf dem Wasserbade am Rückflußkühler zum lebhaften Sieden, so schlägt schon nach kurzer Zeit die Farbe der Flüssigkeit von gelbrot in violett und schließlich in tiefblau um. Der Eintritt dieser Färbung bezeichnet zugleich die Vollendung der Umsetzung, bei welcher ein quantitativer Austausch des Bromatoms gegen den SNa-Rest stattgefunden hat.



Als vorteilhaftestes Mengenverhältnis für die Umwandlung hat sich eine Mischung von 4,4 g Aminobromanthrachinon mit 4 g kristallisiertem Natriumsulfid und 75 ccm 95%-igem Alkohol ergeben. Arbeitet man in wäßrig-alkoholischer Lösung, so sind zur völligen Umsetzung 4—5 Stunden erforderlich. Die von geringen Verunreinigungen rasch filtrierte Lösung eignet sich unmittelbar zu den verschiedensten Reaktionen.

1-Amino-2-Merkaptan.



Fügt man zur Natriummerkaptidlösung, welche man zweckmäßig mit der Hälfte ihres Volumens Wasser verdünnt hat, verdünnte Säuren, so fällt das freie Merkaptan sofort als dunkelrot gefärbter, flockiger Niederschlag aus.

Aus den früher schon erwähnten Beobachtungen ließ sich erwarten, daß das 1-Amino-2-Merkaptan als der β-Reihe angehörig sich durch große Beständigkeit auszeichnen würde, d. h. nur geringe Neigung zum Übergang in das 1-Amino-2-Disulfid zeigen würde. Das nichtsubstituierte 2-Merkaptan Kochs[1]) ließ sich ja, wie erinnerlich, sogar umkristallisieren.

Meine Versuche haben ergeben, daß bei dem 1-Amino-2-Merkaptan die Oxydation zwar bei weitem nicht so leicht wie beim freien 1-Merkaptan, aber auch nicht im geringsten so schwer wie beim 2-Merkaptan verläuft, sodaß ihm bezüglich seiner Beständigkeit eine Mittelstellung zwischen beiden zugesprochen werden muß.

Es war daher auch unmöglich, analysenreines Material

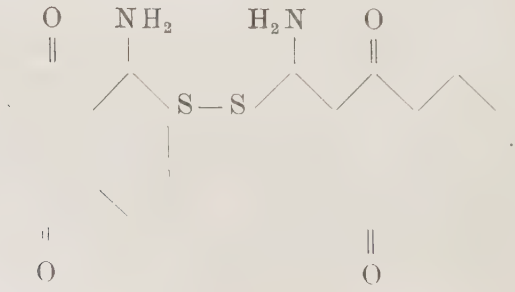
[1]) Werner Koch, Diss. Freibg. 1910.

zu gewinnen, da eine geringe Durchsetzung mit Disulfid nicht zu umgehen war, auch wenn bei Luftabschluß in leuchtgasgefüllten Gefäßen gearbeitet wurde.

Das Merkaptan löst sich in Pyridin mit violetter Farbe und ist auch in Xylol reichlich löslich.

Das 1-Amino-2-Merkaptan war für mich besonders wertvoll, denn einmal war es der erste bisher dargestellte Stoff, der einwandfrei den Einfluß der auxochromen Amidogruppe auf die Färbung des 2-Merkaptans erkennen ließ. Während das nichtsubstituierte β-Merkaptan unansehnlich gelb gefärbt ist, kann die Vertiefung der Farbe zu einem schönen Dunkelrot nur dem auxochromen Charakter der Amidogruppe zugeschrieben werden. Dann aber war es auch besonders interessant, das Verhalten des Merkaptans zu Wolle im Färbebad zu untersuchen. Die erstangestellten Färbeversuche, bei welchen die Wolle nur kürzere Zeit in der Flotte verblieben war, schienen fast zu dem Schlusse berechtigen zu können, als ob die Merkaptane der β-Reihe keine Affinität zur Faser besäßen; denn beim Seifen der Wolle ließ sich die tief braunrote Färbung glatt wieder abwaschen. Als aber die Wolle über eine Stunde im siedenden Bade belassen wurde, war die ursprünglich dunkelrote Farbe in ein lichteres Rot übergegangen, das an der Luft, rascher aber in einer verdünnten Lösung von Wasserstoffsuperoxyd, in ein intensives Ziegelrot überging, welches von der Faser durch Nachbehandeln mit Seife nicht mehr abwaschbar war.

1-Amino-2-Disulfid.



Wie eben schon erwähnt, unterscheidet sich das Disulfid von dem zugehörigen dunkelroten Merkaptan schon äußerlich durch eine lichte, ziegelrote Farbe. Um es aus der 1-Amino-2-Natriummerkaptidlösung in kurzer Zeit und in fast quantitativer Ausbeute zu gewinnen, versetzt man die heiße Merkaptidlösung am besten so lange mit einer 10%igen Lösung von Ferricyankalium, bis eine weitere Fällung nicht mehr eintritt. Auch das Durchsaugen eines kräftigen Luftstromes durch die warme alkoholisch-alkalische Merkaptidlösung führt eine Fällung des Disulfides herbei, doch sind zur Vollendung dieses Prozesses etwa sechs Stunden erforderlich.

Das 2-Disulfid zeichnet sich durch große Unlöslichkeit in fast allen Solventien aus. Pyridin war das einzige geeignete Lösungsmittel, aus dem es in braunroten, rhombischen Plättchen kristallisiert erhalten werden konnte. In heißen alkoholischen Alkalien und Schwefelalkalien geht es mit blauer Farbe in Lösung. Sein Schmelzpunkt liegt bei 253°.

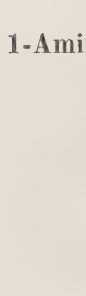
Analyse:

1) 0,1027 g Substanz ergaben 0,0984 g $BaSO_4$
2) 0,1043 g „ „ 0,1006 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{28}H_{16}O_4N_2S_2 = 508{,}29$	
S 12,62%	1) 13,16%
	2) 13,25%.

Anschließend hieran stellte ich Versuche an über die Bildung der verschiedensten aliphatischen wie aromatischen Thioester, wobei ich auch für meinen Fall die vielfach früher schon beobachtete Tatsache konstatieren konnte, daß das Na-Atom der Merkaptidgruppe mit überraschender Leichtigkeit mit Halogenatomen in Reaktion tritt.

1-Amino-2-Thiomethyläther.



Fügt man zur wäßrigen, alkoholisch-alkalischen 1-Amino-2-Natriummerkaptidlösung tropfenweise die berechnete Menge Jodmethyl zu und schüttelt kräftig um, so scheidet sich der Methyläther sofort in dunkelroten Nadeln ab. Wasserzusatz zur Mutterlauge fällt den von ihr in Lösung gehaltenen Rest. Die Ausbeute ist quantitativ. Um zu analysenreiner Substanz zu gelangen, ist zweimalige Kristallisation aus Aceton oder Eisessig erforderlich. Das reine Produkt besteht aus braunroten, grünschimmernden Kristallnadeln, welche bei 180° schmelzen.

Analyse:

1) 0,1078 g Substanz ergaben 0,0947 g Ba SO_4
2) 0,1109 g „ „ 0,0976 g Ba SO_4.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{15}H_{11}O_2NS = 269{,}17$	
S 11,91%	2) 12,07%
	1) 12,09%.

1-Diacetylamido-2-Thiomethyläther.

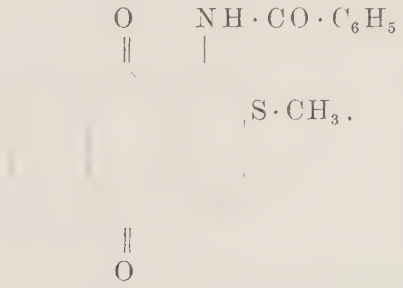
Um von dem Thiomethyläther ein weiteres Derivat zu erhalten, acetylierte ich die Amidogruppe. Ich verfuhr dabei so, daß ich je ein Gramm des Äthers mit 15 ccm Essigsäureanhydrid unter Rückfluß drei Stunden zum Sieden erhitzte. Den Endpunkt der Reaktion erkennt man an dem Übergang der Färbung von gelbrot in braungelb. Das beim Erkalten sofort kristallinisch abgeschiedene Produkt, das zur Reinigung einmal aus Eisessig umkristallisiert wird, schmilzt bei 220° und bildet hellbraune Blättchen.

Analyse:

1) 0,1006 g Substanz ergaben 0,0662 g $BaSO_4$
2) 0,1030 g „ „ 0,0676 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{19}H_{15}O_4NS = 353,2$	
S 9,08%	1) 9,04%
	2) 9,02%.

1-Benzoylamido-2-Thiomethyläther.



An Stelle des Essigsäureanhydrids ließ ich auch Benzoylchlorid auf das Amin einwirken. Um ein reines Produkt und gute Ausbeute zu erzielen, muß man vor allem während des Reaktionsverlaufes auf die Temperatur achten. Man verfährt am besten so, daß man 1 g Aminothiomethyläther

in möglichst wenig (etwa 5 ccm) Benzoylchlorid löst und kurze Zeit erwärmt. Die Lösung darf hierbei unter keinen Umständen ins Sieden geraten. Nach dem Erkalten des Gemisches muß das Benzoylamin durch Zusatz von 15 ccm Alkohol ausgefällt werden. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Das aus Eisessig in schönen, gelben Nadeln kristallisierende Produkt schmilzt bei 216°.

Analyse:

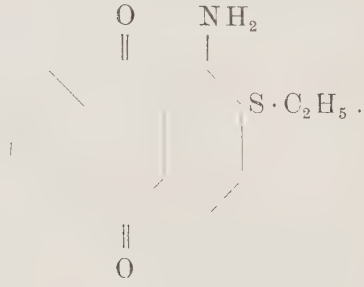
1) 0,1025 g Substanz ergaben 0,0640 g $BaSO_4$
2) 0,1030 g „ „ 0,0645 g $BaSO_4$.

Berechnet: Gefunden:

$C_{22}H_{15}O_3NS = 373{,}2$

S 8,59% 1) 8,58%
2) 8,60%.

1-Amido-2-Thioäthyläther.



Genau wie die Bildung des Methyläthers verläuft auch die Abscheidung des Äthyläthers, wenn zur erwärmten, wäßrigen alkoholisch-alkalischen Natriummerkaptidlösung unter Umschütteln die berechnete Menge Jodäthyl zugesetzt wird. Der sofort sich kristallinisch abscheidende Äther löst sich leicht in Aceton, Chloroform und Eisessig, schmilzt bei 155°

und wird durch einmalige Kristallisation aus Eisessig als dunkelrote Nadeln erhalten.

Analyse:

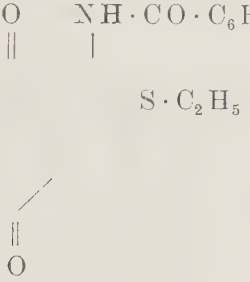
1) 0,1068 g Substanz ergaben 0,0882 g $BaSO_4$
2) 0,1075 g „ „ 0,0870 g $BaSO_4$.

Berechnet: Gefunden:

$C_{16}H_{13}O_2NS = 283{,}18$

S 11,32% 1) 11,35%
2) 11,12%.

1-Benzoylamido-2-Thioäthyläther.



Die Herstellung dieses Stoffes verlangt wie die des Benzoylamidothiomethyläthers die Einhaltung bestimmter Temperaturen. Die Lösung des Äthyläthers in wenig Benzoylchlorid darf höchstens auf 150° erhitzt werden. Der Eintritt einer kräftigen Braunfärbung läßt das Ende der Umsetzung erkennen. Das Benzoylamin muß durch Alkoholzusatz gefällt werden. Das Rohprodukt wird aus Eisessig umkristallisiert und bildet dann braunrote Kristallblättchen, welche bei 189° schmelzen.

Analyse:

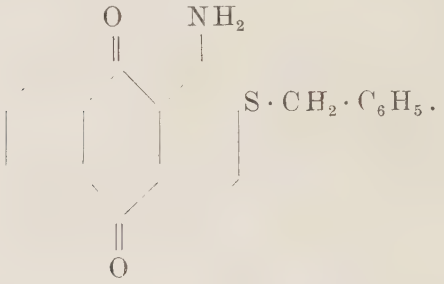
1) 0,1068 g Substanz ergaben 0,0640 g $BaSO_4$
2) 0,1058 g „ „ 0,0652 g $BaSO_4$.

Berechnet: Gefunden:

$C_{23}H_{17}O_3NS = 387{,}22$

S 8,28% 1) 8,23%
2) 8,47%.

1-Amino-2-Thiobenzyläther.



Analog der Bildungsweise des Äthyl- und Methyläthers verläuft auch die des Benzyläthers glatt und in guter Ausbeute. Aus Eisessig umkristallisiert bildet er prächtige, ziegelrote Nadeln, welche bei 143° schmelzen.

Analyse:

1) 0,1076 g Substanz ergaben 0,0722 g $BaSO_4$
2) 0,1070 g „ „ 0,0713 g $BaSO_4$.

Berechnet: Gefunden:

$C_{21}H_{15}O_2NS = 345{,}2$

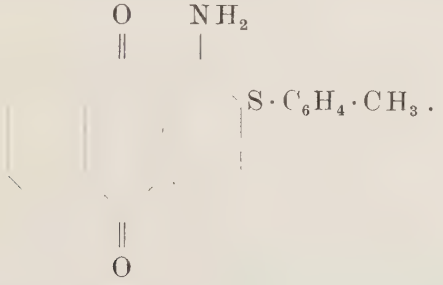
S 9,29% 1) 9,22%
2) 9,15%.

Hierauf wollte ich versuchen, die Amidogruppe auch im Benzylthioäther, wie dies bei Thio-Methyl- und Äthyläther mit Erfolg geschehen ist, zu benzoylieren, machte aber die überraschende Beobachtung, daß ein Benzoylamido-Thiobenzyläther bei keinem meiner Versuche sich gebildet hatte.

Bei milderen Versuchsbedingungen wurde der Äther scheinbar durch das Benzoylchlorid gar nicht angegriffen, während bei energischer Reaktion namentlich in der Siedehitze eine Ringschließung eintrat, welche später noch eingehend erwähnt wird.

Die Versuche der Ätherbildung wollte ich nicht aufgeben, ohne auch noch einige aromatische Thioester in den Bereich der Untersuchungen gezogen zu haben.

1-Amido-2-Thio-p-Tolyläther.



In eine Mischung von 0,36 g p-Thiokresol, 0,21 g Ätzkali und 40 ccm Alkohol gab ich 1 g Aminobromanthrachinon und erhitzte fünf Stunden lang unter Rückfluß. Die Farbe der Lösung erlitt dabei keine Veränderung, doch ließ sich der Reaktionsverlauf an der Menge des abgeschiedenen Bromkaliums erkennen. Aus der erkaltenden Mischung schied sich alsbald der mit dem Thiobenzyläther isomere p-Thiotolyläther als rote Nadeln in reichlicher Menge ab. Schon das Rohprodukt erwies sich als vollkommen halogenfrei. Der in Chloroform, Toluol und Eisessig leicht lösliche Äther erscheint nach einmaligem Umkristallisieren aus einem dieser Lösungsmittel in wohlausgebildeten, zinnoberroten Nadeln, welche bei 134° schmelzen.

Analyse:

1) 0,1000 g Substanz ergaben 0,0684 g $BaSO_4$
2) 0,1014 g „ „ 0,0684 g $BaSO_4$.

Berechnet: Gefunden:

$C_{21}H_{15}O_2NS = 345{,}2$

S 9,29% 1) 9,40%
2) 9,27%.

1-Amino-2-Thiophenyläther.

Wie beim Thioparatolyläther, so vollzieht sich auch bei der Darstellung des Thiophenyläthers fast quantitativ ein Ersatz des Bromatoms gegen den Thiophenylrest; immer wieder ein Beweis, wie groß die Neigung des Anthrachinon-Kernes ist, schwefelhaltige Reste unter Schwefel-Kohlenstoffbindung an sich zu ketten.

Man läßt vorteilhaft 2 g Aminobromanthrachinon, 0,8 g Thiophenol, 0,5 g Kaliumhydroxyd und 50 ccm Alkohol am Rückflußkühler lebhaft sieden, bis die anfänglich gelbrote Lösung in braunrot umgeschlagen ist, wozu ungefähr 5 Stunden erforderlich sind. Ist eine Vertiefung der Färbung nicht mehr wahrzunehmen, so ist die Reaktion als beendigt anzusehen. Beim Erkalten kristallisiert der Thiophenyläther in glänzenden, dunkelroten Täfelchen aus, die aus Eisessig oder viel Alkohol nochmals umkristallisiert werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 137°.

Analyse:

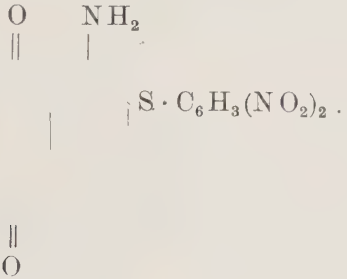
1) 0,0926 g Substanz ergaben 0,0671 g $BaSO_4$
2) 0,0976 g „ „ 0,0712 g $BaSO_4$.

Berechnet: Gefunden:

$C_{20} H_{13} O_2 N S = 331{,}18$

S 9,68% 1) 9,95%
2) 10,02%.

1-Amino-2-Thio-Dinitrophenyläther.



Genau wie aliphatisch gebundenes Halogen reagiert auch das Chlor im 1-3-4-Dinitrochlorbenzol, da es infolge seiner para- und ortho-Stellung zu einer Nitrogruppe sehr beweglich ist. Es trat daher quantitative Umsetzung ein unter Bildung des Dinitrothiophenyläthers, als eine Auflösung von 1,5 g Dinitrochlorbenzol in möglichst wenig Alkohol tropfenweise in die zum Sieden erhitzte Natriummerkaptidlösung eingegossen wurde, bis die sofort eintretende Fällung keine Zunahme mehr erfuhr. Das Rohprodukt stellt eine braunrote, amorphe Masse dar, die zur Reinigung aus Pyridin, Anilin oder Nitrobenzol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert wird. Die reine Substanz bildet orangefarbene Nadeln, welche bei 257° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse:

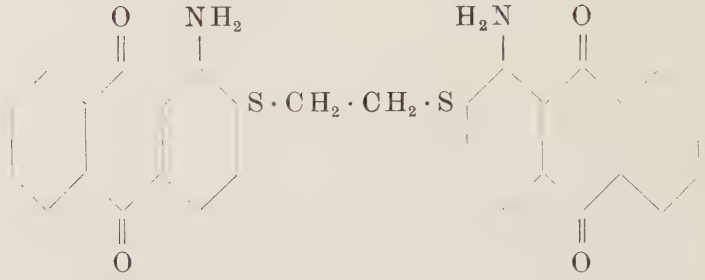
1) 0,1109 g Substanz ergaben 0,0617 g $Ba SO_4$
2) 0,1118 g „ „ 0,0608 g $Ba SO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{20}H_{11}O_6N_3S = 421{,}19$	
S 7,61%	1) 7,64%
	2) 7,47%.

Ich versuchte nun auch Dihalogenkohlenwasserstoffe mit 2 Molekülen des 1-Amino-2-Anthrachinonmerkaptans in Reaktion treten zu lassen und stellte durch Einwirkung von Äthylenbromid auf 1-Amino-2-Natriummerkaptid einen

Dithioglykoläther

dar.



Ich verfuhr hierbei derart, daß ich eine berechnete Menge, mit Alkohol verdünnten, Äthylenbromids in die heiße, wäßrig-alkoholische Merkaptidlösung eingoß, wobei sich der Di-1-Amino-di-2-anthrachinonyldithioglycoläther in recht guter Ausbeute als amorphe, rotbraune Masse abschied, die sich als völlig halogenfrei erwies. Durch Umkristallisieren ein kristallinisches Produkt zu erreichen, gelang mir trotz zahlreicher Versuche nicht. Hierin liegt gewissermaßen eine Bestätigung der früher gemachten Erfahrung, daß die ohnehin schwer zur Kristallbildung neigenden Derivate des 2-Merkaptans schon durch die geringste Anwesenheit von Verunreinigungen an derselben behindert werden. Um ein zur Analyse geeignetes Material zu gewinnen, reinigte ich das Rohprodukt durch öfteres Aufnehmen mit Pyridin.

Analyse:

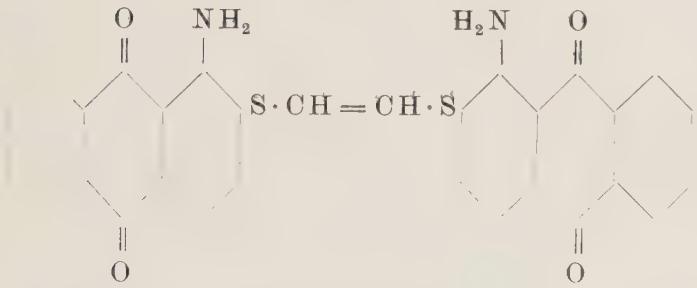
1) 0,1036 g Substanz ergaben 0,0920 g $BaSO_4$
2) 0,1022 g „ „ 0,0907 g $BaSO_4$.

Berechnet: Gefunden:

$C_{30}H_{20}O_4N_2S_2 = 536{,}32$

S 11,96% 1) 12,20%
2) 12,19%.

1-Amino-2-Dithioacetylenäther.



Fernerhin versuchte ich nun auch eine Umsetzung von s-Dichloräthylen mit dem 2-Natriummerkaptid herbeizuführen und erhitzte zu diesem Zwecke die alkoholisch-alkalische Merkaptidlösung mit einem geringen Überschuß an Dichloräthylen. Allein selbst nach 5 Stunden war eine merkliche Ätherbildung noch nicht eingetreten. Diese Wahrnehmung entspricht ganz dem Allgemeinverhalten von Halogen, das an einem doppelt gebundenen Kohlenstoffatom haftet, sich viel indifferenter zu verhalten, als solches an C-Atomen mit einfacher Bindung. Ich schloß daher die Lösung in ein Bombenrohr ein und erhitzte etwa 2 Stunden auf 120°. Durch diese energische Einwirkung war die Umsetzung fast quantitativ gelungen. Der entstandene Äther zeichnet sich durch große Schwerlöslichkeit aus, doch läßt er sich aus viel Anilin

oder Pyridin in feinen, braunroten Kristallnädelchen in reinem Zustande gewinnen.

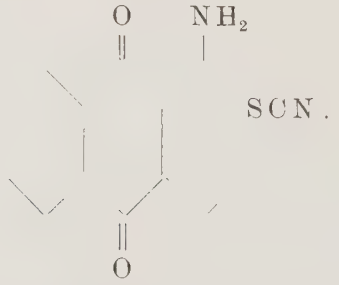
Analyse:

1) 0,1037 g Substanz ergaben 0,0916 g $BaSO_4$
2) 0,1002 g „ „ 0,0896 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{30}H_{18}O_4N_2S_2 = 534,3$	
S 12,00%	1) 12,13%
	2) 12,28%.

Ein Vergleich zwischen der Färbung des mit Äthylenbromid dargestellten Dithioglykoläthers und des Acetylenäthers läßt eine bedeutend tiefere Farbe des letzteren erkennen. Diese Erscheinung bestätigt die früher schon gemachte Wahrnehmung, daß durch den Eintritt der Doppelbindung eine Vertiefung der Farbe hervorgerufen wird.

1-Amino-2-Rhodanthrachinon.



Um die Umsetzungsprodukte von Halogen mit 1-Amino-2-Natriummerkaptid möglichst vollständig kennen zu lernen, ließ ich auch noch Jodcyan auf dasselbe einwirken. In glatt verlaufender Reaktion tritt hierbei unter Abscheidung von

Jodnatrium die Bildung des 1-Amino-2-Rhodanids ein. Der Versuch wurde so angestellt, daß zur warmen, alkoholisch-alkalischen Lösung von 2 g Merkaptid eine Auflösung von 1,2 g Jodcyan in möglichst wenig Alkohol gegossen wurde. Aus der sich selbst überlassenen Mischung schied sich beim Erkalten das Rhodanid als amorphe, rötlichbraune Masse ab. Wie alle Rhodanide ist es nur in hochsiedenden Lösungsmitteln wie Nitrobenzol oder Pyridin löslich. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus einem dieser beiden Solventien wird es in kristallisiertem Zustande in Form orangeroter Blättchen gewonnen. Sein Schmelzpunkt liegt oberhalb 310°, doch beginnt schon bei 290° Zersetzung einzutreten. Erhitzen mit alkoholischem Kali führt überaus leicht eine Verseifung zum 2-Merkaptid herbei.

Analyse:

1) 0,1028 g Substanz ergaben 0,0869 g $BaSO_4$
2) 0,1027 g „ „ 0,0861 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{15} H_8 O_2 N_2 S = 280,15$	
11,45%	1) 11,61%
	1) 11,52%.

Nach Abschluß dieser Versuche ging ich dazu über, auch die Amidogruppe in der 1-Stellung nach der Methode von Gattermann durch den Sulfhydrylrest zu ersetzen. Ich hoffte dabei, daß es mir gelingen würde, aus meinem Ausgangsmaterial zunächst das 1-Rhodan-2-Bromanthrachinon zu gewinnen. In Besitz dieses Stoffes gelangt, wollte ich durch Verseifung das 1-Merkaptan-2-Bromanthrachinon darstellen und dieses durch nachfolgende Behandlung mit alkoholischem Schwefelnatrium in das Dithioalizarin überführen. Allein die Durchführung dieses Planes scheiterte schon in der ersten Phase.

Versuch zur Darstellung des 1-Rhodan-2-Bromanthrachinons.

Um zu diesem Stoff zu gelangen, brachte ich zunächst zwei Gramm des Ausgangsmaterials durch inniges Verrühren mit 10 ccm konz. Schwefelsäure in Lösung und fügte hierzu bei Zimmertemperatur 5 ccm einer 10%igen Nitrosylschwefelsäure. Die Diazotierung verlief fast momentan, was ich daran erkannte, daß ein Tropfen dieses Reaktionsgemisches in Wasser sich klar löste. Die auf wenig Eis gegossene Mischung wurde dann auf etwa $^1/_2$ l mit kaltem Wasser aufgefüllt, wobei eine goldgelbgefärbte Flüssigkeit entstand. Nach raschem Filtrieren wurde unter Umrühren die berechnete Menge einer 10%igen Rhodankaliumlösung langsam zugefügt, wobei sich ein aus feinen, rotbraunen Kristallnädelchen bestehender Niederschlag von Diazorhodanid bildete.

Bis hierher berechtigte der Verlauf der Reaktion zur sicheren Hoffnung auf ein Gelingen des Versuches.

Als jedoch die Diazolösung verkocht wurde, zerfielen diese Nadeln, so oft und sorgsam auch dieser Versuch angestellt wurde, und hinterließen eine amorphe, gelbbraune Masse, aus der es mir nicht gelang, einen kristallisierten Stoff zu isolieren. Ein mehrmals aus Pyridin gereinigtes Produkt, dessen Schmelzpunkt annähernd konstant bei 175° lag, wurde der Analyse unterworfen. Aus dieser, wie auch aus einer Molekulargewichtsbestimmung glaube ich mit Sicherheit schließen zu dürfen, daß in meiner Substanz ein Gemenge von 1-Rhodan-2-Bromanthrachinon und 1-2-Dirhodan-

anthrachinon vorlag, deren Bestandteile voneinander zu trennen mir nicht glückte.

Der Erfolg war stets der gleiche, wenn ich auch versuchte, durch Zusatz berechneter Mengen Rhodankalium zum Diazosulfat oder durch großen Überschuß an ersterem die Reaktion so zu leiten, daß dem einen oder anderen der beiden Endprodukte größere Entstehungsmöglichkeit eingeräumt wurde.

Beim Erhitzen des Reaktionsproduktes mit alkoholischem Kali bildete sich eine violette Merkaptidlösung, welche mit Halogenalkalien braune, leicht lösliche aber bromhaltige Äther lieferte, welche sich aber nicht in analysenreinem Zustande gewinnen ließen. Der Hauptsache nach scheint also nach dieser Verseifung 1-Merkaptannatrium-2-Bromanthrachinon vorgelegen zu haben.

Das im Bombenrohre mit alkoholischer Schwefelnatriumlösung auf 115° erhitzte Substanzgemenge ergab ebenfalls eine violett gefärbte Merkaptidlösung, welche sich mit Halogenalkylen umsetzte. Da hierbei aber bromfreie, ebenfalls nicht rein zu gewinnende, Äther sich ergaben, so schien in diesem Falle also vorwiegend eine 1-2-Natriummerkaptidlösung sich gebildet zu haben.

Analyse:

1-Rhodan-2-Bromanthrachinon:

0,1095 g Substanz ergaben 0,1295 g $BaSO_4$
0,1095 g „ „ 0,0257 g AgBr.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{15}H_6O_2NBrS = 344{,}05$	
S 9,32%	16,25%
Br 23,23%	9,99%.

1-2-Dirhodananthrachinon:

0,1095 g Substanz ergaben 0,1295 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{16} H_6 O_2 N_2 S_2 = 322{,}21$	
S 19,91%	16,25%.

Molekulargewichtsbestimmung:

0,0931 g Substanz ergaben mit 14,32 g Naphtalin eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,45°.

Berechnet:	Gefunden:
Mol.-Gew. 322,21	Mol.-Gew. 330.

Da auch ein in anderer Richtung angestellter Versuch, der an späterer Stelle ausführliche Erwähnung findet, von vornherein mir jede Möglichkeit zum freien Dithioalizarin zu kommen sperrte, bemühte ich mich wenigstens auf Umwegen einige Ankömmlinge dieses Stoffes darzustellen, was mir auch ohne bemerkenswerte Schwierigkeiten gelang.

Ausgehend vom 1-Amino-2-Thiomethyläther beabsichtigte ich die Amidogruppe über die Diazoverbindung zum Kernrhodanid überzuführen und durch Spaltung desselben dann den 2-Methyläther des Dithioalizarins zu gewinnen.

1-Rhodan-2-Thiomethyläther.

Die Darstellung dieses Stoffes gelingt nach folgendem Verfahren: 5 g 1-Amino-2-Thiomethyläther werden mit sehr wenig konz. Schwefelsäure zu einem Brei verrührt und dann durch Zusatz von 20 ccm dieser Säure in Lösung gebracht. Hierzu wird etwas mehr als die theoretisch erforderliche Menge Nitrosylschwefelsäure gegeben und bei Zimmertemperatur zugewartet, bis die Diazotierung beendet ist, was man an der klaren Auflösung eines Tropfens des Reaktionsgemisches in Wasser erkennt. Ist dieser Punkt erreicht, so gießt man auf Eis, wobei sich teilweise goldglänzendes Diazosulfat ausscheidet. Um dieses in Lösung zu bringen, verdünnt man mit Eiswasser bis nahezu auf $1^1/_2$ Liter Flüssigkeit. Nach raschem Filtrieren fügt man 40 ccm 10%ige Rhodankaliumlösung portionenweise unter Umrühren zu, wobei fast momentan das Diazorhodanid in braunroten Kristallnadeln ausfällt. Durch Erwärmen bis zum völligen Entweichen des Stickstoffes wird das Kernrhodanid als gelbbraune Masse erhalten, die wie alle Rhodanide schwer löslich ist. Aus Pyridin oder Nitrobenzol kristallisiert das Rhodanid in goldglänzenden, hellbraunen Nadeln, welche bei 254° unter Zersetzung schmelzen.

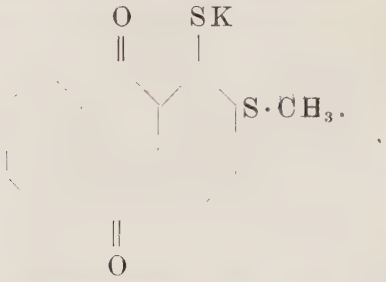
Analyse:

1) 0,1000 g Substanz ergaben 0,1480 g $BaSO_4$
2) 0,1000 g „ „ 0,1489 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{16}H_9O_2NS_2 = 311,22$	
20,61%	1) 20,33%
	2) 20,46%.

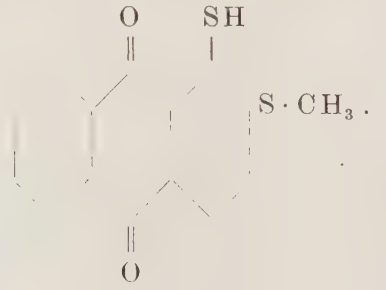
Die Spaltung des Rhodanides läßt sich auch in diesem Falle leicht mit alkoholischem Kali vollziehen. Es wurde hierbei nach folgender Vorschrift gearbeitet:

1-Kaliummerkaptid-2-Thiomethyläther.



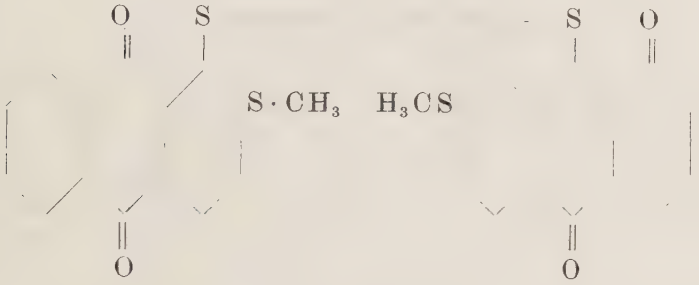
2 g 1-Rhodan-2-Thiomethyläther wurden mit Alkohol durchfeuchtet und nach Zusatz von 15 ccm 10%igem alkoholischem Kali rasch aufgekocht. Hierauf wurden nochmals 20 ccm Alkohol zugefügt und am Rückflußkühler $^1/_2$ Stunde zum Sieden erhitzt. Das in Alkohol fast unlösliche Kaliummerkaptid befindet sich nunmehr als schwarzgefärbter Niederschlag am Gefäßboden. Um das Reaktionsprodukt in Lösung zu bringen, versetzt man dasselbe mit 100 ccm siedenden Wassers, kocht einige Zeit und filtriert vom Ungelösten ab. Unterwirft man den Filterrückstand von neuem dem beschriebenen Verfahren, so läßt sich noch ein weiterer Teil desselben zum Kaliummerkaptid umsetzen. Die violette Merkaptidlösung ist direkt zur Darstellung der verschiedensten Derivate des Merkaptans geeignet, und muß sofort verarbeitet werden, da bei längerem Stehen leicht Umsetzung zum Disulfid eintritt.

2-Methyläther des Dithioalizarins.



Aus der Merkaptidlösung fällt beim Ansäuern das 1-Merkaptan als gelbbraune, flockige Masse, welche wie alle Merkaptane der 1-Reihe große Neigung besitzt, äußerst leicht ins Disulfid überzugehen. Aus diesem Grunde war es unmöglich, dasselbe in reinem Zustande zu gewinnen und zu analysieren.

1-Disulfid des 2-Thiomethyläthers.



Die Oxydation zum Disulfid erfolgt quantitativ mit Ferricyankaliumlösung. Das Rohprodukt, das in gelben Flocken sich abscheidet, kristallisiert aus viel Pyridin oder Nitrobenzol in kleinen, gelbbraunen, rechteckigen Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 305° liegt.

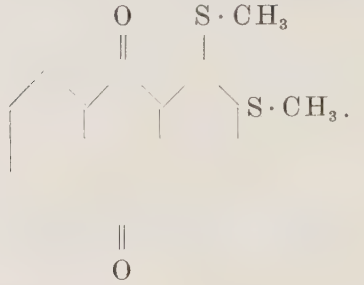
Die Umsetzung der Kaliummerkaptidlösung mit Halogenalkylen, die sich sehr leicht vollzieht, führte schließlich zu den Estern des Dithioalizarins.

Analyse:

0,0512 g Substanz ergaben 0,0842 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{30} H_{18} O_4 S_4 = 570{,}42$	
S 22,49%	22,59%.

Dimethyläther des Dithioalizarins.



Die stark wäßrige 1-Kaliummerkaptidlösung des 2-Thiomethylanthrachinons liefert beim Versetzen mit einem kleinen Überschuß an Jodmethyl und darauffolgendem kurzen Aufkochen den Dimethyläther des Dithioalizarins in fast quantitativer Ausbeute als gelbliche, flockige Masse. Dieselbe ist in Chloroform, Aceton und Eisessig leicht löslich und bildet, aus einem dieser Lösungsmittel umkristallisiert, braune, glänzende Blättchen, welche bei 188° schmelzen.

Analyse:

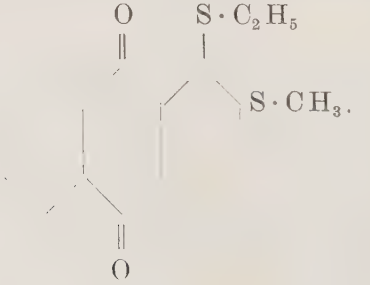
1) 0,1005 g Substanz ergaben 0,1562 g $BaSO_4$
2) 0,1005 g „ „ 0,1550 g $BaSO_4$.

Berechnet: Gefunden:

$C_{16}H_{12}O_2S_2 = 300{,}24$

S 21,36% 1) 21,35%
2) 21,19%.

1-Äthyl-2-Methyläther des Dithioalizarins.



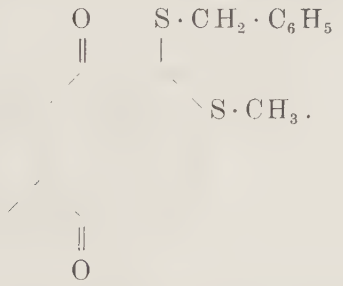
Genau wie bei der Bildung des 1-2-Dithiomethyläthers verläuft die Entstehung des 1-Äthyläthers, wenn zur wäßrigen Merkaptidlösung Jodäthyl zugefügt wird. Das abgeschiedene Rohprodukt ist gelb gefärbt. Der neuentstandene Äther ist leicht löslich in Eisessig, Chloroform, Aceton und Tetrachlorkohlenstoff. Aus wenig Eisessig umkristallisiert bildet er rötlichbraune, bei 179° schmelzende, glänzende Blättchen.

Analyse:

1) 0,1004 g Substanz ergaben 0,1487 g $BaSO_4$
2) 0,1000 g „ „ 0,1469 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{17}H_{14}O_2S_2 = 314{,}25$	
S 20,41%	1) 20,35%
	2) 20,18%.

1-Benzyl-2-Methyläther des Dithioalizarins.



Aus der Lösung des 1-Kaliummerkaptides scheidet sich nach dem Erhitzen mit Benzylchlorid der 1-Benzyl-2-Methyläther des Dithioalizarins fast quantitativ ab, wenn man vorsichtig darauf achtet, einen Überschuß des Chlorides zu vermeiden, in welchem der Dithioalizarinäther leicht löslich ist. Das aus Eisessig kristallisierte Rohprodukt liefert den reinen, bei 205° schmelzenden Äther in braunen Blättchen.

Als Lösungsmittel kommen außer Eisessig auch Aceton, Chloroform und Schwefelkohlenstoff in Betracht.

Analyse:

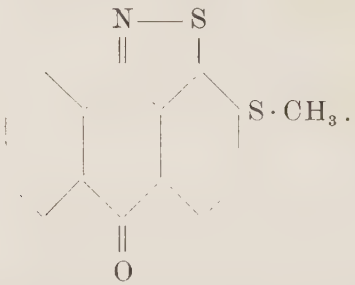
1) 0,0901 g Substanz ergaben 0,1125 g $BaSO_4$
2) 0,0931 g „ „ 0,1156 g $BaSO_4$.

$C_{22}H_{16}O_2S_2 = 376{,}27$

Berechnet:	Gefunden:
S 17,05%	1) 17,15%
	2) 17,06%.

Wie früher schon erwähnt, entstehen aus α-Rhodaniden der Anthrachinone beim Erhitzen mit Ammoniak unter Ringschluß Thiazole. Ich versuchte daher auch aus dem 1-Rhodan-2-Thiomethyläther eine Thiazolverbindung zu erhalten, was auch gut gelang.

Thiazolverbindung aus dem 1-Rhodan-2-Thiomethyläther.



1,5 g 1-Rhodan-2-Thiomethyläther wurden mit 15 ccm konz. Ammoniak (Spez. Gew. 0,91) ungefähr drei Stunden im Bombenrohre auf 130° erhitzt. Das der Bombe entnommene Reaktionsprodukt erwies sich durch seine Unlöslichkeit in alkoholischem Kali als frei von unverändertem Rhodanid. Das Rohprodukt stellt eine braune Masse dar, aus welcher durch zweimalige Kristallisation aus Eisessig das Thiazol in

dunkelgrünen, bei 227° schmelzenden Prismen erhalten wird. Auch Epichlorhydrin, Xylol und Pyridin eignen sich gut als Lösungsmittel. Die Ausbeute betrug 40% des angewandten Rhodanids.

Analyse:

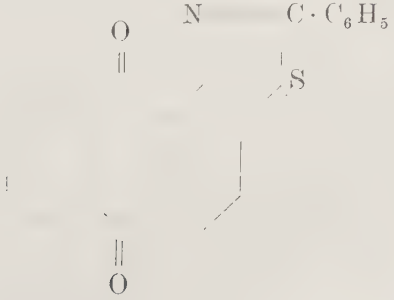
1) 0,0992 g Substanz ergaben 0,1626 g $BaSO_4$
2) 0,1024 g „ „ 0,1673 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{15} H_9 O N S_2 = 283{,}22$	
S 22,65%	1) 22,52%
	2) 22,45%.

Neue Reaktionen in der Anthrachinonmerkaptan-Reihe.

Die große Reaktionsfähigkeit der Anthrachinonmerkaptane, welche schon aus den vorbeschriebenen Versuchen hervorgeht, veranlaßte mich, mit meinem Ausgangsmaterial verschiedene Reaktionen anzustellen, welche mit den bis jetzt untersuchten Anthrachinonmerkaptanen noch nicht durchgeführt worden waren. Die positiven, teilweise recht interessanten Ergebnisse dieser Versuche seien hier in einer Zusammenstellung wiedergegeben.

1-2-Anthrachinonphenylthiazol.

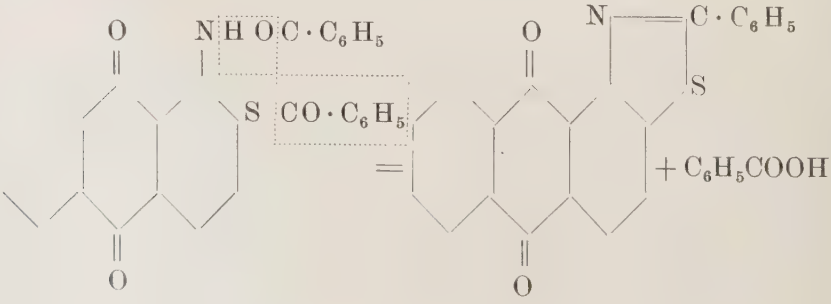


Als ich den früher beschriebenen 1-Amino-2-Thiobenzyläther dargestellt hatte, wollte ich versuchen, mit Benzoylchlorid auch den Benzoylthioester oder dessen Benzoylaminderivat zu gewinnen, machte dabei aber die überraschende Wahrnehmung, daß bei milderen Versuchsbedingungen keine Umsetzung, bei energischer Einwirkung dagegen, wie sie in der Siedehitze erfolgt, ein ganz anderer als der erhoffte Stoff gebildet wurde. Die nähere Untersuchung dieses Produktes hat nun ergeben, daß in ihm ein neuer Stoff, der unter Ringschließung entstanden ist, sich gebildet hat, und daß derselbe identisch ist mit den Produkten, welche sowohl aus dem 1-Amino-2-Thiomethyl- bzw. Äthyl- und Benzyläther erhalten werden, wenn die bei den Darstellungsmethoden dieser Äther beschriebenen Temperaturen überschritten werden. Der Stoff erwies sich als 1-2-Anthrachinon-Phenylthiazol. Über seine Entstehung scheinen m. E. zwei Möglichkeiten vorzuliegen:

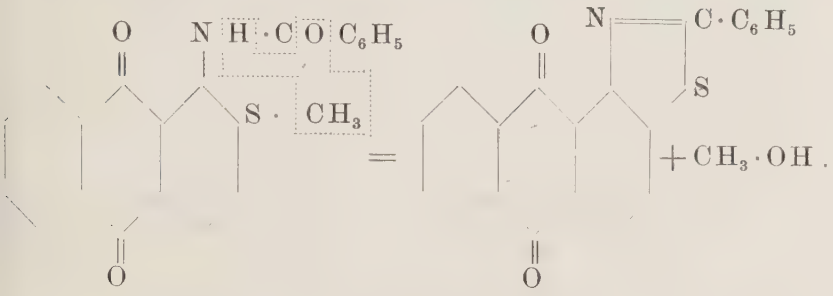
1) Entsprechend dem Reaktionsschema kann ein Molekül Amidomerkaptid mit einem Molekül Benzoylchlorid unter gleichzeitiger Wasserabspaltung in Reaktion treten,

oder es kann

2) aus dem primär gebildeten Dibenzoylderivat des Amidomerkaptans unter Abscheidung von Benzoësäure die Bildung des Phenylthiazols sich vollziehen, entsprechend dem Schema:



Die gleichzeitige Entstehung des Phenylthiazols aus allen drei erwähnten Äthern spricht für die Richtigkeit der letzteren Annahme. Nach dieser Auffassung muß also notwendigerweise jeweils ein Molekül Alkohol austreten, das sofort durch das überschüssige Benzoylchlorid verestert wird, z. B.



Eigentümlicherweise ist es mir jedoch bei mehreren Versuchen nicht gelungen, aus dem 1-Amino-2-Thiophenyläther den Phenylrest durch Benzoylchlorid abzuspalten. Vermutlich scheiterten diese Versuche, weil der aromatische Phenylrest fester am Schwefel haftet, als das Alkyl in den anderen untersuchten Äthern.

Auch alle meine Bemühungen, das nach meiner Annahme primär gebildete Dibenzoylprodukt zu fassen, verliefen ergebnislos.

Die Darstellung des Phenylthiazols erfolgt dadurch, daß 2 g 1-Amino-2-Natriummerkaptid mit 50 ccm einer 10%igen Lösung von alkoholischem Kali zum Sieden erhitzt, und dann tropfenweise solange mit Benzoylchlorid versetzt werden, bis der Geruch des Säurechlorids nicht mehr verschwindet. Nach kurzem Erwärmen wird der rotbraune Niederschlag filtriert und mit heißem Wasser, Alkohol und Äther gewaschen. Beim Trocknen im Dampfschranke färbt sich die Substanz grün. Das in Anilin, Nitrobenzol, Epichlorhydrin und Pyridin leicht lösliche Phenylthiazol ergab aus Pyridin umkristallisiert prächtige, grasgrün gefärbte Nadeln, welche bei 259° schmolzen.

Um den gleichen Stoff aus den 1-Amino-2-Thioalkylanthrachinonverbindungen zu gewinnen, erhitzt man die Lösung von einem Gramm Substanz in 5 ccm Benzoylchlorid zum Sieden. Bei etwa 200° tritt unter lebhaftem Aufsieden Reaktion ein, wobei die Lösung grüne Färbung annimmt. Das aus der erkaltenden Lösung sich abscheidende Phenylthiazol wird dann, wie bereits beschrieben, weiterbehandelt.

Analyse:

1) 0,1092 g Substanz ergaben 0,0756 g $BaSO_4$
2) 0,1059 g „ „ 0,0728 g $BaSO_4$
3) 0,1042 g „ „ 0,0709 g $BaSO_4$.

Aus dem Thiomethyläther gewonnen:

4) 0,1035 g Substanz ergaben 0,0708 g $BaSO_4$.

Aus dem Thioäthyläther gewonnen:

5) 0,1263 g Substanz ergaben 0,0877 g $BaSO_4$.

Aus dem Thiobenzyläther gewonnen:

6) 0,1138 g Substanz ergaben 0,0788 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{31}H_{11}O_2NS = 341{,}17$	
S 9,40%	1) 9,51%
	2) 9,44%
	3) 9,35%
	4) 9,40%
	5) 9,54%
	6) 9,51%.

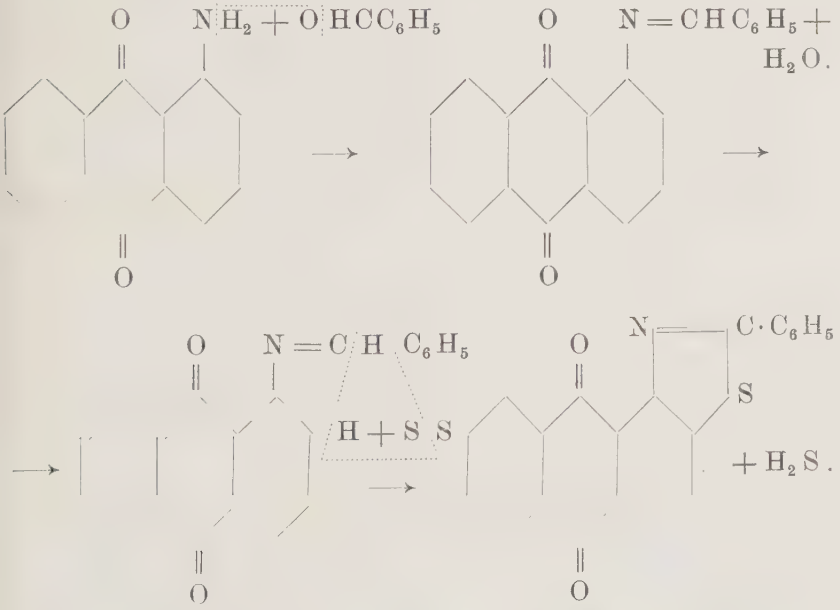
Einen Stoff analoger Zusammensetzung hat A. W. Hofmann[1] in der Benzolreihe gewonnen, als er auf o-Amidothiophenol Benzoylchlorid einwirken ließ. Er gab demselben die Bezeichnung Benzenylamidophenylmerkaptan,

[1]) B. 12, 2359.

die heute vielleicht Benzophenylthiazol lauten würde. Das von mir dargestellte Thiazol muß dementsprechend als ein Anthrachinonphenylthiazol bezeichnet werden.

Die Synthese des Phenylthiazols hoffte ich auch auf andere Weise durchführen zu können. Ich wollte versuchen, zunächst durch Kondensation von 1-Aminoanthrachinon mit Benzaldehyd in Gegenwart wasserabspaltender Mittel zum 1-Benzylidenaminoanthrachinon zu gelangen, das ich in zweiter Phase durch Einwirkung von elementarem Schwefel zum Thiazolringschluß zwingen wollte.

Der Reaktionsverlauf sollte im Sinne folgenden Schemas sich vollziehen:



Wie die Versuche alsbald ergaben, lieferte die Kondensation mit Benzaldehyd nur äußerst geringe Ausbeuten an 1-Benzylidenaminoanthrachinon. Ich versuchte daher die Kondensation mit Benzalchlorid durchzuführen und erzielte auch in viel kürzerer Zeit fast quantitative Ausbeuten.

1-Benzylidenaminoanthrachinon.

Zur Gewinnung dieses Stoffes erhitzt man vorteilhaft 2 Gramm 1-Aminoanthrachinon mit einem großen Überschuß an Benzalchlorid 4 Stunden lang am Rückflußkühler. Beim Erkalten des Reaktionsgemisches scheidet sich ein tief dunkelgrün gefärbtes, kristallinisches Rohprodukt in fast quantitativer Ausbeute ab. Durch Kristallisation aus Pyridin wird es in analysenreinem Zustande als feine Blättchen gewonnen, die bei 250° schmelzen.

Analyse:

1) 0,2194 g Substanz ergaben 8,8 ccm Stickstoff bei 22° und 746 mm Hg.
2) 0,2020 g Substanz ergaben 0,6001 g CO_2
3) 0,2020 g „ „ 0,0815 g H_2O.

$C_{21}H_{13}O_2N = 311{,}11$.

Berechnet:	Gefunden:
N 4,40%	1) 4,43%
C 81,03%	2) 81,02%
H 4,21%	3) 4,51%.

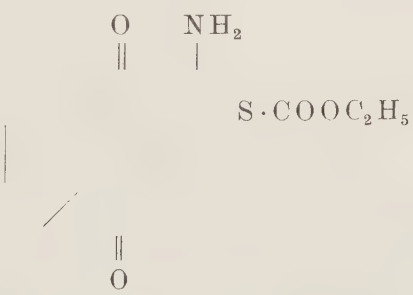
Die nunmehr zur Durchführung der zweiten Reaktionsphase, der Bildung des Thiazolringschlusses, angestellten zahlreichen Versuche brachten nicht den gewünschten Erfolg, obwohl ich einerseits in den verschiedenartigsten Lö-

sungsmitteln, andererseits mit berechneten Mengen Schwefel bis zu großem Überschuß an diesem Stoffe arbeitete. Das Ausgangsmaterial blieb hierbei fast völlig intakt.

Die Versuche verliefen anders, als ich an Stelle von Schwefel Alkalipolysulfide im Bombenrohre auf das Benzylidenprodukt einwirken ließ. Ich erhielt eine dunkelblaue Lösung, die mit Jodmethyl leicht reagierte. Leider ist es mir nicht gelungen, aus dem Umsetzungsprodukte einen reinen, einheitlichen Stoff zu isolieren, eine Erscheinung, die vermutlich darin ihre Aufklärung findet, daß durch den Einfluß des Alkalipolysulfides die Karbonylgruppen des Anthrachinons ebenfalls eine Veränderung erfahren haben. Durch die Umsetzung mit Jodmethyl ist somit ein Gemisch der verschiedenartigsten Produkte entstanden.

Diese Vermutung findet einen Stützbunkt in der schon von Koch[1] bei der Verseifung der Kernrhodanide des Anthrachinons mit Schwefelnatrium beobachteten gleichen Erscheinung.

1-Amino-2-Thiokohlensäureester.



Da die Alkalimerkaptide der Anthrachinonreihe, wie früher gezeigt wurde, überraschend leicht mit aliphatischen und aromatischen Halogenverbindungen sich umsetzen, versuchte ich, auf das 1-Amino-2-Natriummerkaptid nun auch Chlorkohlensäureester einwirken zu lassen und fand, daß

[1]) Werner Koch, Diss. Freibg. 1910.

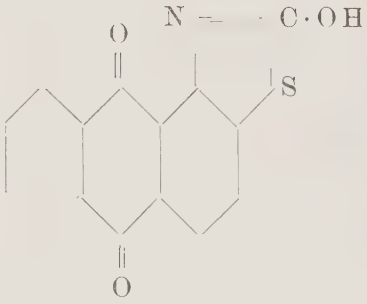
schon beim Zusatz der berechneten Menge dieses Esters zur kalten alkoholischen Merkaptidlösung sofort ein kristallinisches Produkt in reicher Menge sich abschied. Das aus Aceton umkristallisierte Rohprodukt schmilzt bei 162° und bildet braune Kristallnadeln. Wie zu erwarten war, hatte sich der Thiokohlensäureester in fast quantitativer Ausbeute gebildet.

Analyse:

1) 0,1191 g Substanz ergaben 0,0842 g $BaSO_4$
2) 0,1144 g „ „ 0,0830 g $BaSO_4$.

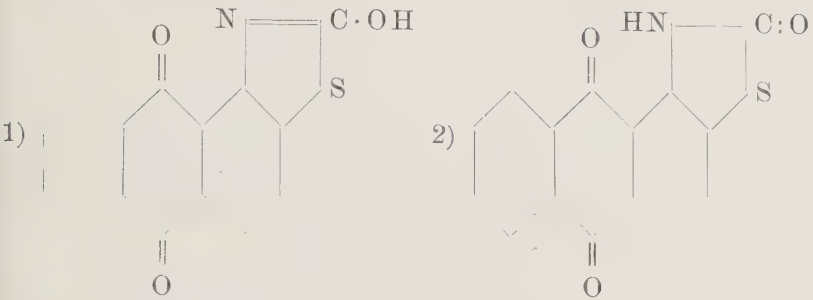
Berechnet:	Gefunden:
$C_{17}H_{13}O_4NS = 327{,}18$	
S 9,80%	1) 9,71%
	2) 9,97%.

1-2-Anthrachinonoxythiazol oder 1-2-Hydroketothiazol.



Ich wollte hierauf versuchen, durch Erhitzen mit Eisessig oder alkoholischem Kali und nachfolgendes Ansäuern eine Verseifung des Esters zur freien Säure herbeizuführen, und die 1-Amino-2-Thiokarbonsäure darzustellen. Die Reaktion verlief nun auch anfänglich in dem gewünschten Sinne. Allein zwischen der entstandenen freien Säure und der Amidogruppe trat sofort unter Ringschließung ein

Molekül Wasser aus, so daß ein Produkt resultierte, dem folgende beiden Konstitutionsformeln zukommen können:



Das erste Produkt wäre hiernach als Oxythiazolverbindung, das zweite als ein Hydroketothiazol zu bezeichnen.

Da das vorliegende Produkt im Gegensatz zu den entsprechenden Derivaten der Benzolreihe[1] keine Phenoleigenschaften zeigt und auch nur durch sehr langdauerndes Kochen mit alkoholischem Kali in Lösung gebracht werden kann — wobei eventuell schon Aufspaltung des Ringes eintritt — so neigt meine Auffassung mehr der Entstehung des Hydroketothiazols zu.

Die Darstellung dieses Stoffes kann auf zwei Arten erfolgen.

1) Thiokohlensäureester und Eisessig.

1 g Ester wird mit 10 ccm Eisessig etwa 5 Minuten zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten der entstandenen Lösung scheidet sich das Thiazolprodukt in recht guter Ausbeute in kleinen Nadeln ab. Zur Reinigung der Substanz ist mehrfaches Umkristallisieren aus viel Eisessig oder wenig Pyridin erforderlich. Die reine Substanz bildet hellbraune, prismatische Nädelchen, welche bei 255° schmelzen.

2) Thiokohlensäureester und alkoholisches Kali.

Eine Lösung des Esters in Aceton wird in der Wärme mit wenig alkoholischem Kali versetzt, aufgekocht und als-

[1]) B. 12, 1127.

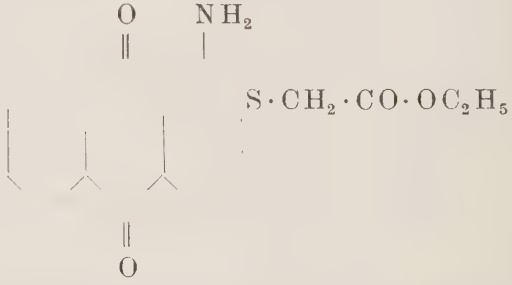
dann mit viel Wasser verdünnt. Wird die rote Lösung mit verdünnten Säuren versetzt, so findet in fast quantitativer Ausbeute Abscheidung des Thiazols statt, das, wie soeben beschrieben, weiter gereinigt wird.

Analyse:

1) 0,1036 g Substanz ergaben 0,0880 g $BaSO_4$
2) 0,1053 g „ „ 0,0859 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{15}H_7O_3NS = 281{,}14.$	
S 11,43%	1) 11,67%
	2) 11,21%

1-Amino-2-Thioglycolsäureester.



Da Chlorkohlensäureester mit dem 1-Amino-2-Natriummerkaptid sich so leicht umsetzte, versuchte ich dann auch Chloressigester mit demselben in Reaktion zu bringen.

Als ich zur heißen Merkaptidlösung die berechnete Menge Chloressigester zufließen ließ, schieden sich fast momentan rote Nadeln des erhofften Thioglycolsäureesters ab, die aus Chloroform oder Aceton umkristallisiert in reinem Zustande erhalten wurden und bei 116° schmolzen.

Analyse:

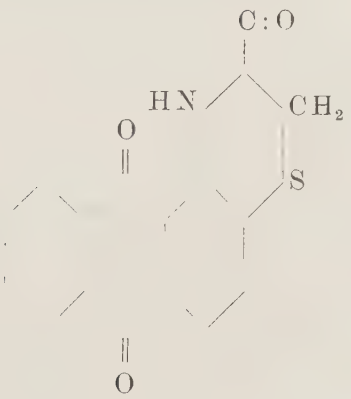
1) 0,1038 g Substanz ergaben 0,0724 g $BaSO_4$
2) 0,1055 g „ „ 0,0731 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{18}H_{15}O_4NS = 341{,}2$	
S 9,40%	1) 9,58%
	2) 9,51%.

Die Bildung von Thioglycolsäuren aus Merkaptiden und Monochloressigsäure ist eine allgemein gültige, auch in der Anthrachinonreihe mit anderen Ausgangsmaterialien schon häufig untersuchte Reaktion. Diese konnte jedoch in meinem Falle, wo ein 1-Amidomerkaptan vorlag, mehr Interesse beanspruchen. Unger[1] hat nämlich für die Benzolreihe festgestellt, daß auf 1-Amidothiophenole Monochloressigsäure in alkalischer Lösung unter Bildung von Alkalisalzen der Thioglycolsäuren einwirkt, und daß beim Versuch aus diesen, die freie Säure zu bilden, sofort unter Abspaltung von einem Molekül Wasser zwischen der Carbonyl- und der Amidogruppe die Bildung eines Dihydroketoparathiazins eintritt.

Diese Reaktion wollte ich nun auch in der Anthrachinonreihe durchführen.

Anthrachinondihydrothiazin.



[1]) B. 30, 608.

Versetzt man 2 g Monochloressigsäure mit alkoholischem Kali bis zur alkalischen Reaktion und fügt zu dieser Flüssigkeit eine alkoholische Auflösung von 2 g Natriummerkaptid, so schlägt schon nach halbstündigem Kochen die Farbe der Lösung von blau über violett in dunkelrot um. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung mit verdünnter Salzsäure fällt ein gelbbrauner Niederschlag, der nach dem Abfiltrieren und Trocknen schon nicht mehr vollkommen in heißen, wässrigen Alkalien löslich ist, also auch nicht mehr völlig aus Thioglycolsäure besteht. Um die begonnene Umwandlung zum Thiazin zu vollenden, löst man das gewonnene Produkt in Eisessig auf und erhitzt etwa 20 Minuten zum Sieden. Das beim Erkalten sich kristallinisch abscheidende Thiazinprodukt ist alkaliunlöslich, und selbst bei langem Erhitzen mit alkoholischem Kali geht nur ein verschwindend kleiner Teil desselben mit roter Farbe in Lösung, vielleicht unter Sprengung des Ringschlusses. Das Thiazin wird aus Pyridin, Epichlorhydrin oder Nitrobenzol umkristallisiert und bildet dann goldglänzende Blättchen, welche bei 272° schmelzen.

Das gleiche Produkt wird erhalten, wenn Thioglycolsäureester mit Eisessig gekocht wird.

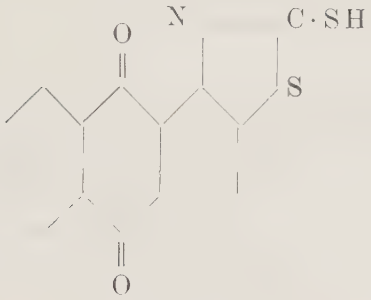
Der Versuch hat also ergeben, daß auch die o-Amidomerkaptane der Anthrachinonreihe mit Monochloressigsäure unter Bildung von Thiazinringen zu reagieren vermögen.

Analyse:

1) 0,0962 g Substnaz ergaben 0,0752 g $BaSO_4$
2) 0,0958 g „ „ 0,0744 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{16} H_9 O_3 N S = 295{,}15.$	
S 10,87%	1) 10,74%
	2) 10,67%.

1-2-Anthrachinonthiazolmerkaptan.



Thiazolmerkaptane, bei welchen die Sulfhydrylgruppe am Thiazolringe haftet, waren bisher in der Anthrachinonreihe nicht bekannt. Hofmann[1] hatte solche in der Benzolreihe aus o-Amidomerkaptanen und Schwefelkohlenstoff dargestellt.

Um zum Anthrachinonthiazolmerkaptan zu gelangen, schloß ich 2 g 1-Amino-2-Natriummerkaptid in einer Lösung von 20 ccm Alkohol mit 0,6 g reinem Schwefelkohlenstoff im Bombenrohre ein und erhitzte während 2 Stunden auf 110°. Der Inhalt der wieder erkalteten und geöffneten Bombe bestand zum Teil aus gelbroten Nadeln, die am Grunde der gleichgefärbten Flüssigkeit sich angesammelt hatten. Zusatz von verdünnten Säuren veranlaßte die völlige Abscheidung des Thiazolmerkaptans. Die Ausbeute war fast quantitativ. Das in Xylol, Eisessig und Pyridin — wie natürlich auch in Alkalien — lösliche Rohprodukt wird zweimal aus Pyridin umkristallisiert und bildet dann gelbbraune, prismatische Nadeln, welche bei 262° schmelzen.

Analyse:

1) 0,1029 g Substanz ergaben 0,1623 g $BaSO_4$
2) 0,0932 g „ „ 0,1474 g $BaSO_4$.

$C_{15}H_7O_2NS_2$

[1]) B. 20, 1791.

Berechnet:	Gefunden:
S 21,58%	1) 21,67% 2) 21,73%.

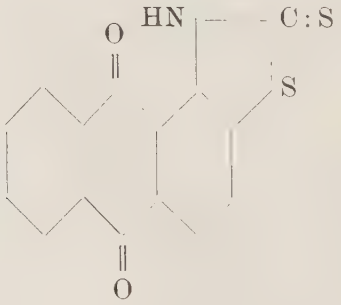
Durch Oxydation des Thiazolmerkaptans mit Ferricyankaliumlösung hoffte ich Disulfidbildung herbeiführen zu können. Die in dieser Richtung angestellten Versuche verliefen jedoch alle ergebnislos und lieferten das Ausgangsmaterial zurück. Um mich davon zu überzeugen, führte ich mit dem zurückgewonnenen Stoff eine Molekulargewichtsbestimmung aus, welche die Richtigkeit meiner Beobachtung ergab.

Molekulargewichtsbestimmung:

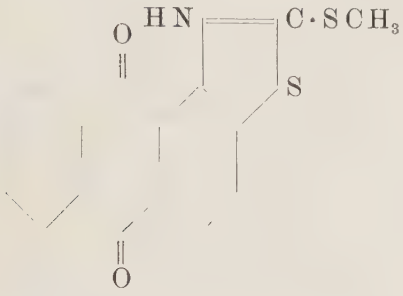
0,1778 g Substanz ergaben in 9,32 g Naphtalin eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,42°.

Berechnet:	Gefunden:
Mol.-Gew. 297	Mol.-Gew. 313.

Aus dieser Wahrnehmung zog ich den Schluß, daß das Thiazolmerkaptan offenbar auch noch in einer zweiten, tautomeren Form existiert, und daß ich außer dem eigentlichen Merkaptan noch die entsprechende Thiocarbonylverbindung in Händen hatte, welcher folgende Konstitution zukommen muß.



Methyläther des 1-2-Anthrachinonthiazolmerkaptans.



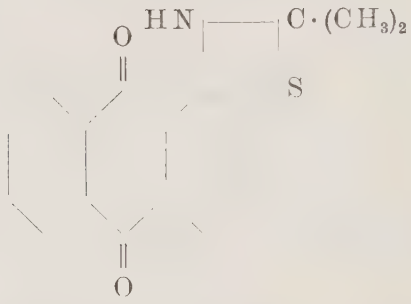
Überraschend leicht vollzieht sich dagegen die Ätherbildung. Erwärmt man 1 g Anthrachinonthiazolmerkaptan mit wenig alkoholischem Kali und versetzt mit heißem Weingeist bis zur völligen Lösung, so entsteht eine rotgefärbte Flüssigkeit, aus welcher sich fast momentan beim Zusatz berechneter Mengen Jodmethyl der Thiazolmethyläther in Kristallen abscheidet. Aus Eisessig, Pyridin oder Xylol umkristallisiert, wird er in der Form brauner, zu Büscheln gruppierter Nadeln erhalten, welche bei 246° schmelzen.

Analyse:

1) 0,0941 g Substanz ergaben 0,1420 g $BaSO_4$
2) 0,0941 g „ „ 0,1412 g $BaSO_4$.

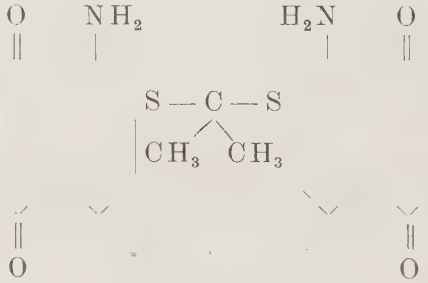
Berechnet:	Gefunden:
$C_{16} H_9 O_2 N S_2 = 311{,}22.$	
S 20,61%	1) 20,73%
	2) 20,61%.

1-2-Anthrachinon-Hydrodimethylthiazol.



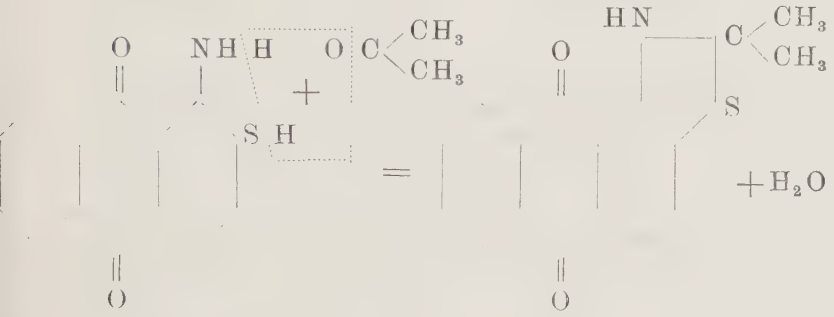
Ketone lassen sich in der Regel derart mit Merkaptanen kondensieren, daß der Sauerstoff der Ketogruppe zusammen mit den aus der SH-Gruppe stammenden Wasserstoffatomen zweier Merkaptanmoleküle als Wasser austritt, wobei sich Merkaptole bilden.

Ich versuchte auch das 1-Amino-2-Merkaptan mit Aceton zu kondensieren, und erwartete als Umsetzungsprodukt ein Dimethyl-di-1-Aminoanthrachinonylmerkaptol von folgender Konstitution zu erhalten:



Zu meiner Überraschung war jedoch, wie Analyse und Molekulargewichtsbestimmung ergab, nur monomolekulare Umsetzung eingetreten, wobei aus einem Molekül 1-Amino-2-Merkaptan je ein Atom Wasserstoff aus der Amido- und der Merkaptangruppe zusammen mit dem Sauerstoffatom

der Karbonylgruppe aus Wasser austraten unter ringförmiger Verkettung der beiden Reste zu einem Thiazolderivat.



Ein Versuch, das Wasserstoffatom der Imidogruppe durch den Acetyl- oder Benzoylrest zu ersetzen, mißlang. Wohl aber bildete das Hydrothiazol ähnlich dem Pyrrol in alkoholisch-alkalischer Lösung mit Halogenalkylen Äther, welche ich aber in analysenreinem Zustande nicht erhalten konnte.

Die Kondensation mit Aceton führte ich derart aus, daß ich in ein Gemisch von 10 g Aceton und der Lösung von 2 g Merkaptid in absolutem Alkohol drei Stunden lang trockenes Salzsäuregas einleitete, wobei Selbsterwärmung bis auf 60° eintrat. Die Kondensation ist als beendigt anzusehen, wenn das zunächst beim Einleiten des sauren Gases abgeschiedene Merkaptan mit roter Farbe wieder in Lösung gegangen ist. Die filtrierte Lösung wird auf dem Wasserbade auf $^1/_3$ ihres Volumens eingeengt. Beim Erkalten scheidet sich daraus in glänzenden, schwarzroten Nadeln das Thiazolprodukt ab, das in Aceton, Chloroform, Eisessig und Weingeist leicht löslich ist. Durch Umkristallisieren aus einem dieser Solventien wird dasselbe völlig rein gewonnen und schmilzt bei 161°.

Statt der Kristallnadeln wurden bei einem Versuche schwarzrote Kristallblättchen erhalten, die sich aber sonst als vollkommen identisch mit dem in Form von Nadeln kristallisierenden Stoff erwiesen.

Analyse:

1) 0,0962 g Substanz ergaben 0,0780 g $BaSO_4$
2) 0,0975 g „ „ 0,0790 g $BaSO_4$.

Blättchenform:

3) 0,1008 g Substanz ergaben 0,0792 g $BaSO_4$
4) 0,1002 g „ „ 0,0784 g $BaSO_4$.

Berechnet: Gefunden:

$C_{17}H_{13}O_2NS = 295{,}18$

S 10,86% 1) 11,14%
2) 11,13%
3) 10,79%
4) 10,75%.

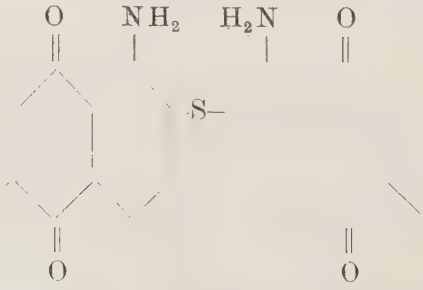
Molekulargewichtsbestimmung:

0,1887 g Substanz ergaben in 8,9 g Naphtalin eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,51°.

Berechnet: Gefunden:

Mol.-Gew. 295 Mol.-Gew. 287.

Di-1-Amino-2-Monosulfid.



Als gelegentlich der Darstellung des schon erwähnten 1-Amino-2-Disulfides die noch feuchte Substanz im Trockenschranke auf 200° erhitzt wurde, zeigte der sonst bei 253°

schmelzende Stoff plötzlich einen um etwa 100° höher liegenden Schmelzpunkt. Es mußte also mit dem Disulfid eine Veränderung vorgegangen sein. Die zur Aufklärung dieses Vorgangs unternommenen Versuche ergaben das einwandfreie Resultat, daß das Disulfid in ein Monosulfid übergegangen war.

Eine Notiz in Beilsteins Handbuch[1]) weist auf einen analogen Vorgang in der Benzolreihe hin, nach welchem aus Phenyldisulfid bei längerem Kochen Monosulfid und freier Schwefel entstehen soll. Hinsberg[1]) hat diesen Versuch wieder aufgenommen und gefunden, daß Disulfide, wenn sie auf hohe Temperaturen erhitzt werden, nicht in Monosulfide und elementaren Schwefel, sondern nach der von ihm aufgestellten Reaktionsgleichung:

$$2\ Ar \cdot S_2 \cdot Ar = Ar \cdot S \cdot Ar + Ar \cdot S_3 \cdot Ar$$

in Mono- und Trisulfide sich umlagern, ohne daß hierbei freier Schwefel entsteht. Da ich, wie später noch erwähnt wird, nach einer anderen Reaktionsfolge in Besitz von reinem 1-Amino-2-Trisulfid gelangte und somit in der Lage war, die Eigenschaften des letzteren, besonders seine Löslichkeit in alkoholischen Alkalien festzustellen, war für mich die Prüfung auf die Anwesenheit des Trisulfides bei der Umsetzung des Disulfides wesentlich erleichtert.

Die mit meinem Produkt verlaufene Umwandlung ergab nun keinen Stützpunkt für die Hinsbergsche Anschauung, denn mein rohes Reaktionsprodukt erwies sich als vollkommen unlöslich in alkoholischem Kali, während bei Anwesenheit auch nur von Spuren Trisulfides eine Aufspaltung desselben zur intensiv blau gefärbten Merkaptidlösung hätte entstehen müssen.

Es bestand nun noch die Möglichkeit, daß elementarer Schwefel abgespalten worden war. Obwohl es mir nicht ge-

[1]) III. Auflage, Bd. II, 815.
[2]) B. 43, 1874.

lang, dem Rohprodukte durch Extraktion mit geeigneten Lösungsmitteln Schwefel in elementarem Zustande zu entziehen, veranlaßte mich das Auftreten eines intensiven Geruches nach Schwefeldioxyd bei dem heißen Rohprodukt doch zur Annahme, daß in meinem Falle der Verlauf der Umwandlung vom Disulfide zum Monosulfid jedenfalls mehr der Anschauung Beilsteins, keinesfalls aber der Hinsbergs entspricht.

Zur Gewinnung des Monosulfides wurde das im Trockenschranke mehrere Stunden auf 200° erhitzte Disulfid, das nach diesem Vorgange eine braunrote, amorphe Masse bildete, mehrmals mit heißem Nitrobenzol aufgenommen. Das Produkt, das sich beim Erkalten hieraus wieder abgeschieden hatte, schmolz bei 340°, zeigte aber, der Analyse unterworfen, einen noch zu hohen Schwefelgehalt.

Analyse:

Substanz aus Disulfid gewonnen:

1) 0,1064 g Substanz ergaben 0,0562 g $BaSO_4$
2) 0,1018 g „ „ 0,0521 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{28}H_{16}O_4N_2S = 476,22$	
S 6,73%	1) 7,26%
	2) 7,03%.

Reines Monosulfid zu gewinnen, gelang auf andere Weise, als auf das 1-Amino-2-Merkaptid, das kein überschüssiges Schwefelalkali mehr enthalten darf, berechnete Mengen 1-Amino-2-Bromanthrachinon ca. 3 Stunden bei 110° im Bombenrohre zur Einwirkung gebracht wurden.

Das abgeschiedene Monosulfid ist sehr schwer löslich, kann aber aus Pyridin, Anilin oder Nitrobenzol in reinem, wenn auch nicht kristallisierten Zustande als braunrotes Produkt, das oberhalb 350° schmilzt, gewonnen werden.

Analyse:

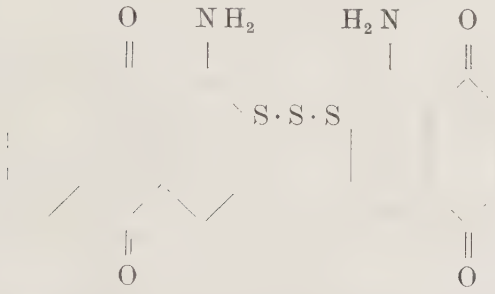
0,1061 g Substanz ergaben 0,0528 g $BaSO_4$.

Berechnet: Gefunden:

$C_{28}H_{16}O_4N_2S = 476{,}22$

S 6,73% 6,84%.

Di-1-Amino-2-Trisulfid.



Mit der Umsetzung der Alkalimerkaptide mit Halogenkohlenwasserstoffen beschäftigt, wollte ich versuchen, ob auch Tetrabromäthan mit 1-Amino-2-Natriummerkaptid in Gegenwart von Schwefelnatrium zu neuen Reaktionsprodukten führt. Als ich zur siedenden, alkoholischen Lösung von 2 g 1-Amino-2-Natriummerkaptid mit 1,5 g Schwefelnatrium Tetrabromäthan tropfenweise zufließen ließ, fiel sofort ein aus feinen, roten Kristallnadeln bestehendes Rohprodukt, das durch einmaliges Umkristallisieren aus Pyridin oder Nitrobenzol in reinem Zustande sich gewinnen ließ, und bei 262° schmolz.

Wie die Analyse erwies, war ich dadurch auf einem überraschenden Wege zum 1-Amino-2-Trisulfid gelangt.

Analyse:

1) 0,1002 g Substanz ergaben 0,1280 g $BaSO_4$
2) 0,1002 g „ „ 0,1298 g $BaSO_4$
3) 0,1090 g „ „ 0,1402 g $BaSO_4$.

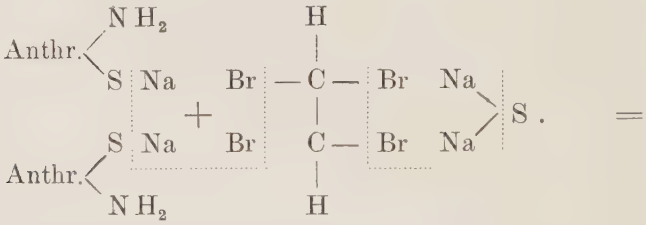
Berechnet: Gefunden:

$$C_{28}\,H_{16}\,O_4\,N_2\,S_3 = 540{,}36$$

S 17,81% 1) 17,55%
2) 17,80%
3) 17,68%.

Für die Entstehung dieses Stoffes zog ich zunächst zwei Möglichkeiten in Betracht.

1. Die Reaktion konnte im Sinne folgenden Schemas vor sich gegangen sein:



$$= \text{Anthr.}\left\langle\begin{matrix} NH_2 & NH_2 \\ S - S - S \end{matrix}\right\rangle \text{Anthr.} + 4\,NaBr + C_2H_2\,.$$

Hierbei müßten die 4 Bromatome des Tetrabromäthans die Natriumatome aus 2 Molekülen Merkaptid und einem Molekül Schwefelnatrium herausgenommen haben unter Abspaltung von einem Molekül Acetylen und vier Molekülen Bromnatrium und unter gleichzeitiger Verkettung der Schwefelatome.

2. Tröger und Hornung[1]) geben als allgemeine Bildungsweise von Trisulfiden an: die Einwirkung von Schwefelchlorid auf Merkaptide. Auch diese Auffassung wäre in meinem Falle möglich, wenn ein Molekül Tetrabromäthan mit einem Molekül Schwefelnatrium Schwefelbromid gebildet hätten, nach der Gleichung:

$$C_2\,H_2\,Br_4 + Na_2\,S = 2\,Na\,Br + S\,Br_2$$

[1]) J. pr. 60, 134.

Das Ergebnis des Versuchs mit Tetrabromäthan veranlaßte mich nachzuforschen, ob diese Reaktion in der Reihe des Anthrachinons allgemein gültig ist. Zu diesem Zwecke stellte ich mir dar:

1. das 1-Natriummerkaptid,
2. das 2-Natriummerkaptid,
3. das 1-Amino-2-4-dinatriummerkaptid.

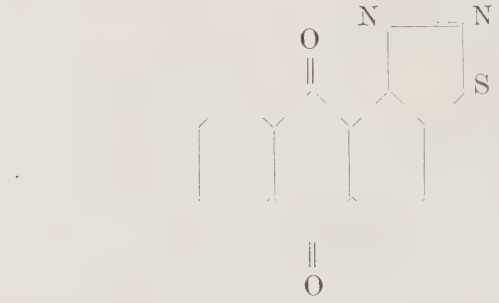
Diese Stoffe setzten mich in die Lage, meine Untersuchungen mit einem Merkaptan in der 1-Stellung, einem Merkaptan in der 2-Stellung und schließlich einem substituierten Merkaptan anzustellen. In keinem der drei Fälle ist es mir jedoch gelungen, durch Einwirkung von Tetrabromäthan die Bildung eines Trisulfides zu erzielen, obwohl ich die Versuchsbedingungen mehrfach abänderte und sehr sorgfältig arbeitete. Dieser Mißerfolg bewog mich, auf den Versuch mit 1-Amino-2-Natriummerkaptid erneut einzugehen, und dabei machte ich nun die merkwürdige Wahrnehmung, daß die Bildung des Trisulfides auch in Abwesenheit von Tetrabromäthan vor sich geht, wenn 1-Amino-2-Disulfid aus Pyridin umkristallisiert wird. Das Trisulfid bildete sich hierbei sogar so leicht, daß es mir in vielen Fällen nicht mehr gelang, ein kristallisiertes Disulfid zu gewinnen.

Um den Vorgang der Trisulfidbildung erklären zu können, muß ich daher annehmen, daß das 1-Amino-2-Disulfid offenbar aus dem Schwefelnatrium stammenden Schwefel hartnäckig zurückhält und denselben beim Erwärmen chemisch bindet. Das Merkwürdigste aber an dieser Umwandlung ist, daß ich in keinem der untersuchten Fälle die Bildung eines Monosulfides beobachten konnte, das doch hätte entstehen müssen, wenn nach Hinsberg die Umsetzung des Disulfides sich vollzogen hätte.

Auch ist es mir eigentümlicherweise nicht gelungen, aus den Disulfiden der drei oben erwähnten Merkaptide Trisulfide nach dem einfachen Verfahren zu gewinnen, so daß die Ent-

stehung des 1-Amino-2-Trisulfides bis jetzt einzigartig dasteht. Mit der Fortführung der Versuche bin ich noch beschäftigt.

Anthrachinonyl-1-2-Diazosulfid.



Als die schon erwähnten Versuche, das 1-Rhodan-2-Bromanthrachinon darzustellen, über welches ich zum 1-Merkaptan und dann duch Behandeln mit Schwefelnatrium zum freien Dithioalizarin gelangen wollte, mißlangen, versuchte ich einen anderen Weg einzuschlagen, um des letzteren Stoffes trotzdem habhaft zu werden. Ich ging vom 1-Amino-2-Disulfid aus und wollte durch Diazotieren zum 1-Dirhodanid, dann zum 1-Dimerkaptan-2-Disulfid und endlich durch Reduktion des 2-Disulfids zum 1-2-Dimerkaptan gelangen. Die Reaktion verlief jedoch schon in der ersten Phase nach der Diazotierung in anderer Richtung und lieferte in quantitativer Ausbeute das Anthrachinonyl-1-2-Diazosulfid.

In der Benzolreihe sind diese Stoffe erstmals von Jakobson[1]) durch Diazotieren des o-Amidothiophenols dargestellt und untersucht worden. Sie gleichen in ihrer Beständigkeit den Azimiden, denen sie sich auch in ihren äußeren Eigenschaften ähnlich erweisen. Wie diese sind auch die Diazosulfide — soweit nicht Substituenten wie die Nitrogruppe eine Färbung bedingen — farblose Verbindungen. In der Anthrachinonreihe waren diese Stoffe bisher unbekannt.

[1]) A. 277, 212.

Zur Darstellung des Diazosulfides wurden 2 g 1-Amido-2-Disulfid in 10 ccm konz. Schwefelsäure zur Lösung gebracht, 5 ccm einer 10%igen Nitrosylschwefelsäure zugefügt und die Mischung etwa 10 Minuten sich selbst überlassen. Beim Ausgießen des Reaktionsgemisches auf Eis und Zusatz von Eiswasser fällt das gebildete Diazosulfid in quantitativer Ausbeute als gelbe Flocken. Der von der Flüssigkeit getrennte, und gut gewaschene Niederschlag wird auf Tontellern getrocknet und aus Anilin, Pyridin oder Epichlorhydrin umkristallisiert. Das reine Diazosulfid bildet braune, glänzende Blättchen, welche bei 270° unter plötzlicher Stickstoffabgabe sich zersetzen.

Analyse:

1) 0,1505 g Substanz ergaben 14,7 ccm Stickstoff bei 21° und 741 mm Hg.
2) 0,1015 g Substanz ergaben 0,0878 g $BaSO_4$
3) 0,1035 g „ „ 0,0896 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
N 10,53%	1) 10,79%
S 12,05%	2) 11,88%
	3) 11,91%.

$C_{14} H_6 O_2 N_2 S = 266,14$

Molekulargewichtsbestimmung:

0,2386 g Substanz ergaben in 15 g Naphtalin eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,42°.

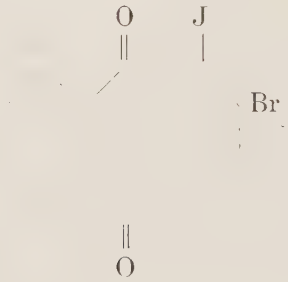
Berechnet:	Gefunden:
Mol.-Gew. 266	Mol.-Gew. 261.

Anschließend hieran versuchte ich nun noch auf einem letzten Wege zur Darstellung des freien Dithioalizarins zu

gelangen, Versuche, die ich noch nicht vollständig zum Abschluß gebracht habe. Ich möchte an dieser Stelle nur kurz die Richtung skizzieren, nach welcher ich neuerdings durchzudringen bemüht bin.

Ich beabsichtigte zunächst, ausgehend von der Stammsubstanz, dem 1-Amino-2-Bromanthrachinon, die Amidogruppe zu diazotieren und nach dem Sandmeyerschen Verfahren in Gegenwart von Kupferbromür gegen Brom auszutauschen. Die Ausbeute an 1-2-Dibromanthrachinon ließ jedoch sehr zu wünschen übrig und insbesondere wurde das mühsame und zeitraubende Ausziehen des gewonnenen Produktes, sowie dessen Reinigung lästig empfunden. Ich entschloß mich daher, die Amidogruppe statt gegen Brom gegen Jod auszutauschen, was mir auch gut gelang, da die Reaktion ohne Anwendung von Kupfersalzen sich leicht vollzieht. Ich verfuhr dabei folgendermaßen:

1-Jod-2-Brom-Anthrachinon.



5 g — durch Kristallisation aus Nitrobenzol gereinigtes — 1-Amino-2-Bromanthrachinon werden bei Zimmertemperatur durch etwa 10 ccm konzentrierte Schwefelsäure in einem dickwandigen Filtrierstutzen zur Lösung gebracht. Unter dauernder Eiskühlung und Rühren mit der Turbine wird mit einem geringen Überschuß an Nitrosylschwefelsäure diazotiert und

die Diazolösung mehrere Stunden sich selbst überlassen. Beim Aufgießen auf Eis scheidet sich das Diazosulfat in fester Form ab. Um es in Lösung zu bringen, wird das Gemisch in ein Liter Wasser von 35° gegeben, die Lösung rasch filtriert, und das goldgelbe Filtrat sofort mit einer Auflösung von 5 g Jodkalium in 20 ccm Wasser auf freier Flamme verkocht. Wenn aller Stickstoff entwichen ist, wird der entstandene rote Niederschlag abgesogen und mit heißem Wasser gewaschen. Da das gewonnene Produkt stets mit 1-Oxy-2-Brom-Anthrachinon durchsetzt ist, muß es zur Entfernung dieses Stoffes mit warmer Natronlauge behandelt werden. Nach abermaligem Filtrieren wird der gebliebene Rückstand wiederum mit heißem Wasser gewaschen und dann aus Alkohol oder Pyridin kristallisiert. Das reine, aus langen, orangefarbenen Nadeln bestehende Produkt schmilzt bei 216°.

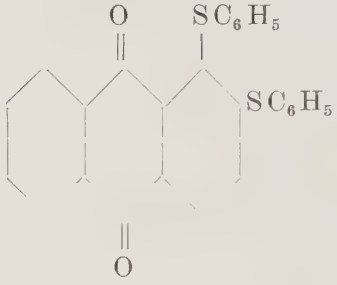
Analyse:

1) 0,2432 g Substanz ergaben 0,2492 g Halogen
2) 0,2642 g „ „ 0,2708 g Halogen.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{14} H_6 O_2 J Br = 412,89$	
Halogen: 50,10%	1) 50,15%
	2) 50,17%.

Durch Kochen des 1-Jod-2-Brom-Anthrachinons mit Schwefelnatrium gewann ich eine tiefblaue Merkaptidlösung. Durch Ansäuern mit verdünnter Essigsäure vermochte ich jedoch bis jetzt keinen einheitlichen Stoff zu erhalten. Ebenso ist es mir bislang nicht gelungen, den Dimethyläther des Dithioalizarins, den ich oben schon beschrieben, durch Einwirkung von Jodmethyl auf die 1-2-Dinatriummerkaptidlösung zu gewinnen. Dagegen ist es mir geglückt, die Darstellung des 1-2-Dithiophenylanthrachinons durchzuführen.

Diphenyläther des Dithioalizarins.



3 g Jod-Brom-Anthrachinon, 2 g Thiophenol, 40 ccm 10%iges alkoholisches Kali und 60 ccm 95%iger Alkohol werden 3 Stunden am Rückflußkühler zum gelinden Sieden erhitzt. Nach dieser Zeit ist die ursprünglich gelbrote Lösung dunkelbraun geworden. Auf Zusatz von Eisessig zur kalten, filtrierten Lösung fällt der Phenyläther sofort kristallinisch aus. Der mit heißem Wasser und dann mit kaltem Alkohol gut gewaschene Niederschlag wird nach dem Trocknen aus Alkohol umkristallisiert.

Das reine Produkt besteht aus derben, dunkelroten Kristallen, die bei 140° schmelzen.

Analyse:

1) 0,1428 g Substanz ergaben 0,1550 g $BaSO_4$
2) 0,1658 g „ „ 0,1818 g $BaSO_4$.

$C_{26}H_{16}O_2S_2 = 424{,}27$

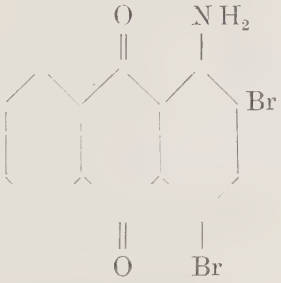
Berechnet:	Gefunden:
S 15,12%	1) 14,91%
	2) 15,06%.

Versuche mit 1-Amino-2-4-Dibromanthrachinon.

Neben der Fortführung der Arbeiten mit 1-Amino-2-Bromanthrachinon habe ich in neuerer Zeit auch das 1-Amino-2-4-Dibromanthrachinon, das ich ebenfalls der Liebenswürdigkeit der Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co. in Elberfeld verdanke, als Ausgangsmaterial für Untersuchungen der Merkaptane der Anthrachinonreihe herangezogen.

Auch hier verfolgte ich zwei Ziele. Einmal wollte ich die Merkaptane, sowie die Derivate des 1-Amino-2-4-Dibromanthrachinons gewinnen, dann aber besonders die Reindarstellung des freien Trithiopurpurins anstreben. Das letztere Ziel konnte ich bislang noch nicht erreichen, doch sind meine Versuche in dieser Richtung noch nicht abgeschlossen. Die bis jetzt geförderten Resultate möchte ich hier anführen.

1-Amino-2-4-Dibromanthrachinon.



Das technische Produkt, welches mir zur Verfügung gestellt wurde, bildet eine hellrote, amorphe Masse, aus welcher durch Kristallisation aus Pyridin, dem hierfür bestgeeignetsten Lösungsmittel, ein in kleinen, blutroten Nadeln kristallisierendes Produkt sich gewinnen läßt, das bei 226° schmilzt.

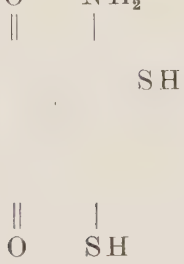
Die Reinigung des Rohmaterials ist unbedingt erforderlich, da demselben eine Verunreinigung anhaftet, welche bei allen Umsetzungen den Verlauf der Reaktion störend beeinflußt.

Analyse:

0,0649 g Substanz ergaben 0,0636 g Ag Br.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{14} H_7 O_2 N Br_2 = 380{,}90$	
Br 41,96%	41,75%

1-Amino-2-4-Dimerkaptan.



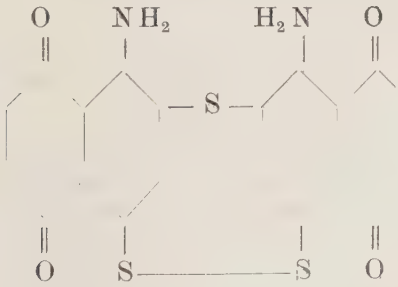
Die Arbeit wurde zunächst damit begonnen, nach der „Elberfelder Reaktion" einen Austausch der beiden Bromatome gegen den Sulfhydrylrest herbeizuführen. Zu diesem Ende wurden 2 g des reinen Ausgangsmaterials mit Alkohol aufgeschlemmt und mit einem Überschuß an Schwefelnatrium versetzt. Nach einstündigem Erhitzen zum gelinden Sieden unter Rückfluß ist die Färbung der Flüssigkeit von hellrot zu einem tiefen, reinen Dunkelblau übergegangen, das die Vollendung der Umsetzung anzeigt. Die rasch filtrierte Natriummerkaptidlösung ist in dieser Beschaffenheit für alle nachfolgend beschriebenen Reaktionen ein geeignetes Ausgangsmaterial.

Säuert man dieselbe mit verdünnten Säuren an, so fällt momentan ein dunkelviolett gefärbter, flockiger Niederschlag. Wie die später erwähnten Ätherbildungen erweisen, hat sich im Reaktionsverlaufe das 1-Amino-2-4-Dimerkaptan des Anthrachinons gebildet.

Wie alle Anthrachinonmerkaptane zeigt, auch das 1-Amino-2-4-Dimerkaptan Farbstoffnatur. Eine Ausfärbung in einem — wie früher schon beschriebenen — Färbebad ergab, daß schon nach kurzer Zeit ein in die Flotte gebrachter Wollstreifen in schönem, violettstichigem Blau angefärbt wird.

Gattermann hat früher mit seinen Schülern u. a. auch Ausfärbungen von 1-Amino-4-Merkaptan angefertigt[1]), wobei ein blausichtiges Rot auf der Faser erzielt wurde. Vergleicht man mit ihr die mit dem 1-Amino-2-4-Dimerkaptan hergestellte Färbung, so ergibt sich, daß der Eintritt eines weiteren Merkaptanrestes in die 2-Stellung eine starke Vertiefung in der Färbung hervorgerufen hat. Der Grundton der Farbe, der bei dem 1-Amino-4-Merkaptan noch ein kräftiges Rot war, ist jetzt in ein Blau übergegangen. Der Färbeversuch ergibt also eine neue Bestätigung des starken auxochromen Charakters der Sulfhydrylgruppe.

1-Amino-2-Mono-4-Disulfid.



Wie ganz allgemein — mit Ausnahme des nichtsubstituierten 2-Merkaptides - zeigt auch die 1-Amino-2-4-Dimerkaptidlösung große Neigung, beim Stehen an der Luft, sich zu oxydieren und schwerlösliches Disulfid abzuscheiden.

Um rascher zu größeren Mengen dieses Stoffes zu gelangen, führte ich die Oxydation der aus 2 g 1-Amino-2-4-

[1]) Alfred Suchier, Diss. Freibg. 1910.

Dibromanthrachinon erhaltenen Dimerkaptidlösung durch Zusatz eines Überschusses einer 20%igen Lösung von Ferricyankalium herbei. Der sofort entstehende, dunkelviolette Niederschlag muß aus 1-Amino-2-4-Disulfid bestehen, da seine Farbe genau der auf auf Wolle aufgezogenen Disulfidfärbung entspricht. Außerdem entstehen ja auch, wie nachher noch erwähnt wird, durch Umsetzung der Merkaptidlösung nur zweifache Äther, ein Beweis dafür, daß vor der Oxydation auch 2 SNa-Gruppen vorhanden waren.

Wird der trockene, mit Schwefelkohlenstoff gewaschene Disulfidniederschlag im Trockenschranke getrocknet, so tritt mit ihm eine Umwandlung zum Monosulfid ein, vermutlich — wie das beim 1-Amino-2-Disulfid beobachtet wurde — in der 2-Stellung, während die Disulfidgruppe in der 4-Stellung erhalten bleibt.

Wird die Temperatur zwischen 160° und 200° gehalten, so macht sich auch hier bei der heißen Substanz ein starker Geruch von SO_2 bemerkbar.

Während bei der Umwandlung des 1-Amino-2-Disulfides zum Monosulfid eine Abspaltung von elementarem Schwefel direkt nicht konstatiert werden konnte, ist es mir im vorliegenden Falle aber möglich geworden.

Als das erhitzte Di-Disulfid aus Pyridin umkristallisiert wurde, war ein Produkt in feinen roten Nadeln entstanden, in welchem ohne Lupe eine Durchsetzung mit hellgelben Schwefelkristallen (Schmelzpunkt 120°) beobachtet werden konnte. Durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff im Soxhletapparat war eine quantitative Trennung der beiden Bestandteile durchführbar. Beim Verdampfen des Schwefelkohlenstoffs blieb elementarer Schwefel im Rückstand, während die feinen blauroten Nadeln jetzt ein einheitliches Produkt bildeten, welches bei 251° schmolz.

Analyse:

1) 0,1047 g Substanz ergaben 0,1395 g $BaSO_4$
2) 0,1075 g „ „ 0,1432 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{28} H_{14} O_4 N_2 S_3 = 538{,}34.$	
S 17,87%	1) 18,31%
	2) 18,30%.
Für 1-4-Disulfid berechnet:	S = 22,48%
Für Di-Monosulfid berechnet:	S = 12,67%.

Verhalten der Anthrachinondisulfide bei hohen Temperaturen.

Die Beobachtung, daß ein Disulfid der Anthrachinonreihe beim Erhitzen unter Abspaltung von Schwefel in ein Monosulfid übergeht, habe ich oben bei dem 1-Amino-2-Disulfid erwähnt. In dem Übergang des 1-Amino-2-4-Disulfids in ein 1-Amino-2-Mono-4-Disulfid liegt die zweite analoge Wahrnehmung vor. Diese interessante Tatsache veranlaßte mich, eingehende Versuche über die Entstehung der Monosulfide aus Disulfiden bei höheren Temperaturen anzustellen, um Aufklärung darüber zu erhalten, ob diese Reaktion etwa allgemein gültig ist in der Reihe der Anthrachinondisulfide. Die Lösung dieser Frage mußte schon deshalb als eine dankbare Aufgabe betrachtet werden, weil es hätte möglich werden können, zwischen ihr und den immer noch nicht völlig aufgeklärten färbenden Eigenschaften der Anthrachinondisulfide Beziehungen aufzufinden.

Um eine Ausfärbung mit dem 1-Amino-2-Disulfid auf der Wollfaser zu erzielen, ist — wie ich oben schon gezeigt habe — auffallend langes und intensives Kochen im Färbebad erforderlich. Angesichts der beobachteten Fähigkeit dieses Disulfides, bei hohen Temperaturen in fast unlösliches Monosulfid überzugehen, schien mir daher die Vermutung berechtigt zu sein, daß im lange erhitzten Färbebad der vielleicht ursprünglich als Disulfid auf die Faser gezogene Farbstoff in ein fast unlösliches Monosulfid übergegangen war, d. h., daß in dem gegebenen Falle eine Monosulfidfärbung vorlag.

Um dies zu entscheiden, stellte ich mir in der üblichen Weise ein Färbebad mit dem 1-Amino-2-Merkaptan her und kochte, ohne Wollstoff in die Flotte zu bringen, drei Stunden lang am Rückflußkühler. Nach Verlauf dieser Zeit filtrierte ich von dem Niederschlage ab und analysierte denselben. Die Untersuchung ergab, daß unter den für ein Färbebad gewählten Versuchsbedingungen nur reines Disulfid und keine Spur von Monosulfid gebildet worden war. Somit mußte ich meine Vermutung als unrichtig aufgeben und auch für den Fall der 1-Amino-2-Merkaptan-Ausfärbung als festgestellt ansehen, daß eine wahre Disulfidfärbung der Faser vorlag.

Zur Klärung der Frage der Schwefelabspaltung aus Disulfiden stellte ich mir

1) das 1-Disulfid[1]),
2) das 2-Disulfid[2]),
3) das 1-Amino-2-Disulfid und
4) das 1-Amino-2-4-Disulfid dar.

Zu meinen Versuchen standen mir also zwei einfache und zwei substituierte Disulfide zur Verfügung. Ich setzte diese der Reihe nach hohen Temperaturen aus und zwar sowohl im Trockenschrank wie im Einschmelzrohre.

Ich habe folgendes beobachtet:

Die einfachen Disulfide sind außerordentlich beständig, sogar das 2-Disulfid. Sie lassen sich schmelzen, ohne eine Umwandlung unter Schwefelabspaltung zu erleiden. Schmelzpunkt und Analyse haben nach dem Erhitzen wieder die gleichen Werte ergeben wie zuvor.

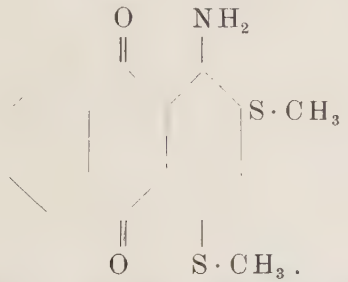
Bei den substituierten Disulfiden fand dagegen jeweils die Abspaltung eines Atoms Schwefel statt, und in keinem der beiden Fälle konnte die gleichzeitige Entstehung eines Trisulfides beobachtet werden. Nach den bisherigen Beobachtungen scheint also für die Schwefelabspaltung nur

[1]) Ewald Herzog, Diss. Freibg. 1909.
[2]) Werner Koch, Diss. Freibg. 1910.

die 2-Stellung in Frage zu kommen. Diese Wahrnehmung würde die Eigentümlichkeit der 2-Stellung, die ja auch sonst sich von der 1-Stellung unterscheidet, noch vermehren.

Für den Fall des 1-Amino-2-4-Dimerkaptans bzw. des 1-Amino-2-Mono-4-Disulfides habe ich daher angenommen, daß das eine S-Atom in der 2-Stellung abgespalten wurde, da der Austritt desselben in der 4-Stellung überdies eine Verzerrung des Moleküls und damit eine gewisse Spannung und Unbeständigkeit hervorrufen müßte, und schon deshalb als unwahrscheinlich erscheinen muß.

1-Amino-2-4-Dithiomethyläther.



Wie die Merkaptide anderer Anthrachinonderivate, so hat auch das 1-Amino-2-4-Dinatriummerkaptid große Neigung, sich mit Halogenalkylen in glatt verlaufender Reaktion in die entsprechenden Thioäther umzusetzen.

Um das Dimerkaptan zu charakterisieren, stellte ich mehrere solcher Äther dar.

Den 1-Amino-2-4-Dithiomethyläther gewann ich in fast quantitativer Ausbeute, als ich in die kalte Dimerkaptidlösung Jodmethyl in geringem Überschuß einfließen ließ und die Umsetzung durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade vervollständigte. Der hierbei abgeschiedene Äther ist sehr schwer löslich, läßt sich aber aus Pyridin oder Epichlorhydrin umkristallisieren. Das so rein erhaltene Produkt stellt sehr schöne, tief violette gefärbte Nadeln dar, welche bei 209° schmelzen.

Analyse:

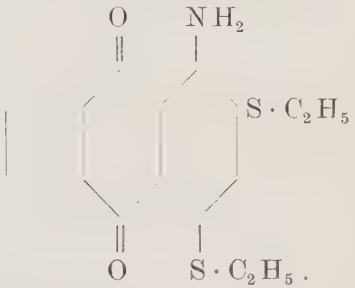
1) 0,0822 g Substanz ergaben 0,1218 g $BaSO_4$
2) 0,0905 g „ „ 0,1328 g $BaSO_4$.

Berechnet: Gefunden:

$C_{16}H_{13}O_2NS_2 = 315{,}25.$

S 20,35% 1) 20,36%
2) 20,18%.

1-Amino-2-4-Dithioäthyläther.



Ganz analog der Bildung des Dimethyläthers verläuft die des Diäthyläthers, wenn zur kalten Dimerkaptidlösung statt Jodmethyl Jodäthyl in geringem Überschuß zugefügt wird. Das ebenfalls schwer lösliche Reaktionsprodukt wird, aus Pyridin oder Epichlorhydrin umkristallisiert, in prächtigen, tief violetten Nadeln vom Schmelzpunkt 174°—176° in guter Ausbeute rein gewonnen.

Analyse:

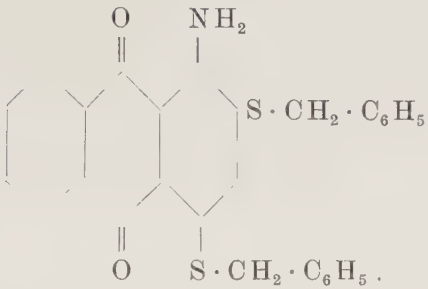
1) 0,1102 g Substanz ergaben 0,1505 g $BaSO_4$
2) 0,1021 g „ „ 0,1395 g $BaSO_4$.

Berechnet: Gefunden:

$C_{18}H_{17}O_2NS_2 = 343{,}29.$

S 18,69% 1) 18,76%
2) 18,79%.

1-Amino-2-4-Dithiobenzyläther.



Überaus leicht vollzieht sich auch die Bildung des Dithiobenzyläthers, wenn zur alkoholisch-alkalischen Dimerkaptidlösung die berechnete Menge Benzylchlorid zugefügt, und gelinde erwärmt wird. Der fast momentan abgeschiedene Dithioäther ist ebenfalls überaus schwer löslich. Aus Epichlorhydrin oder Pyridin umkristallisiert, bildet er prismatische Stäbchen von tief violetter Farbe, welche bei 194° schmelzen.

Analyse:

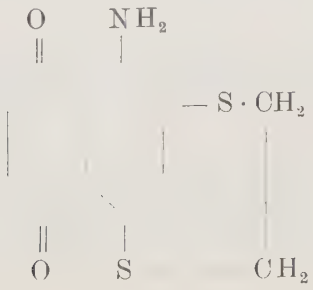
1) 0,0662 g Substanz ergaben 0,0666 g $BaSO_4$
2) 0,0845 g „ „ 0,0858 g $BaSO_4$.

Berechnet: Gefunden:

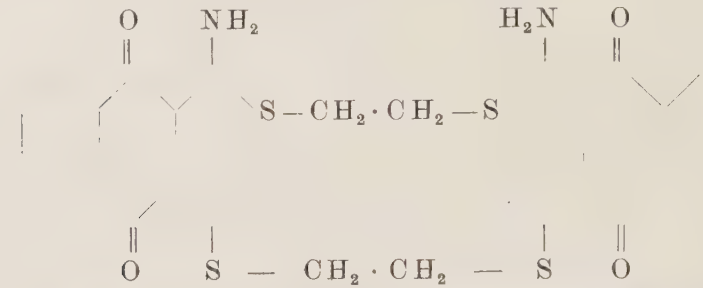
$C_{28}H_{21}O_2NS_2 = 467{,}32$.

S 13,73% 1) 13,82%
2) 13,95%.

1-Amino-2-4-Dithioglycoläther.



Als ich auf die Merkaptidlösung Äthylenbromid im Überschuß einwirken ließ, erwartete ich die Bildung eines Diäthylenäthers von der folgenden Konstitution:



Die Resultate der Molekulargewichtsbestimmung ergaben jedoch, daß nur ein Molekül Merkaptid mit einem Molekül Äthylenbromid in Reaktion getreten war. Da sich der neuentstandene Stoff als völlig bromfrei erwies, konnte nur der Monoäthylenäther sich gebildet haben.

Zu seiner Darstellung läßt man auf die alkoholisch-alkalische Merkaptidlösung etwas mehr als die berechnete Menge Äthylenbromid einwirken. Die Reaktion tritt sofort ein, und wird durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Das entstandene Reaktionsprodukt wird mit heißem Wasser, Alkohol und Äther gründlich gewaschen. Um diesen Stoff in kristallinischem Zustande zu gewinnen, ist mehrmalige Kristallisation aus Epichlorhydrin oder Pyridin erforderlich. Das reine Produkt besteht dann aus feinen, verfilzten, dunkelvioletten Kristallnadeln, die bei 160° unter Zersetzung schmelzen. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung in Resorcin ausgeführt.

Analyse:

1) 0,1161 g Substanz ergaben 0,1712 g $BaSO_4$
2) 0,1200 g „ „ 0,1762 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{11}O_2NS_2 = 313{,}24.$

Berechnet:	Gefunden:
S 20,47%	1) 20,29% 2) 20,17%.

Molekulargewichtsbestimmung:

1) 0,1323 g Substanz gaben in 20 g Resorcin eine Depression von $0{,}10^0 \cdot K = 65$.
2) 0,1360 g Substanz gaben in 20 g Resorcin eine Depression von $0{,}12^0 \cdot K = 65$.

Berechnet:	Gefunden:
Mol.-Gew. 313,24	1) 429,4 2) 368,5.

Im Anschluß an diese Reaktion wollte ich versuchen, die Bildung des Diäthylenäthers oder eines bromhaltigen Äthers — bei dem also jeweils nur ein Bromatom des Äthylenbromids gegen ein Natriumatom des Merkaptides treten sollte — durchzuführen. Alle nach dieser Richtung hin unternommenen Versuche blieben aber ohne Erfolg. Auch meine Bemühungen mit Chloressigester, Chlorkohlensäureester und Monochloressigsäure Umsetzungen zu den entsprechenden Thioderivaten zu erzielen, verliefen ohne Ergebnis, ja nicht einmal ein reines 1-Rhodan-2-4-Dibromanthrachinon vermochte ich zu gewinnen.

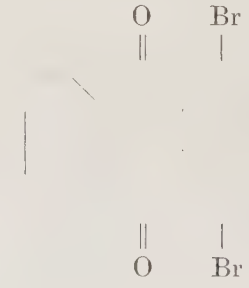
Diese Erfolglosigkeit bestätigte die von mir stets gemachte Beobachtung, daß das Ausgangsmaterial 1-Amino-2-4-Dibromanthrachinon nur mit vieler Mühe und durch sorgfältige Arbeit den in anderen Reihen leicht sich vollziehenden Reaktionen zugänglich gemacht werden kann. Mit besonderer Vorliebe werden hier starke Schmieren gebildet, aus denen reine, oder gar kristallinische Produkte in den weitaus meisten Fällen nicht gewonnen werden können.

Wie ich eingangs schon erwähnte, hatte ich beabsichtigt, von dem 1-Amino-2-4-Dibromanthrachinon schließlich zum Trithiopurpurin zu gelangen. Die erfolgreiche Durchführung

dieses Gedankens ist mir bislang zwar noch nicht gelungen, doch darf ich die Versuche zurzeit noch nicht als abgeschlossen betrachten.

Da die Herstellung des 1-Rhodan-2-4-Dibromanthrachinons ergebnislos verlief, und die Aussicht, über das 1-Merkaptan-2-4-Dibromanthrachinon durch Behandeln mit Schwefelnatrium zum Trithiopurpurin zu gelangen benommen war, wollte ich nach der Sandmeyerschen Reaktion die Amidogruppe in der 1-Stellung gegen Brom austauschen, und das so gewonnene 1-2-4-Tribromanthrachinon mit Schwefelnatrium umsetzen, ein Versuch, der, wie schon erwähnt, bis jetzt in der letzten Phase versagte. Das hierbei erhaltene Tribromanthrachinon ließ sich in analysenreiner Form nicht gewinnen, und war in unreinem Zustande nur schwierig und äußerst umständlich dem Reaktionsgemisch zu entziehen. Ich arbeitete in folgender Weise:

1-2-4-Tribromanthrachinon.



4 Gramm 1-Amino-2-4-Dibromanthrachinon werden in 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure in Lösung gebracht, und unter guter Eiskühlung und Umrühren mit 15 ccm einer 10%igen Nitrosylschwefelsäure versetzt. Nach Verlauf einiger Stunden ist die Diazotierung beendigt. Durch Ausgießen auf Eis scheidet sich zunächst das Diazosulfat in fester Form ab. Es ist in Wasser schwer löslich. Durch Zusatz von viel warmem Wasser wird es schließlich in Lösung

gebracht. Nach dem Filtrieren wird die hellgelb gefärbte Flüssigkeit in eine Auflösung von 2 Gramm Kupferbromür in Bromwasserstoffsäure gegossen, die Mischung kurz aufgekocht und dann durch Filtrieren die ausgeschiedenen Tribromidflocken gewonnen. Nach gründlichem Waschen mit Alkohol und Äther wird zuletzt mehrmals mit Eisessig aufgenommen. Das Produkt läßt sich in kristallisiertem Zustande nicht gewinnen. Die Analyse ergibt daher nur annähernd richtige Werte.

Analyse:

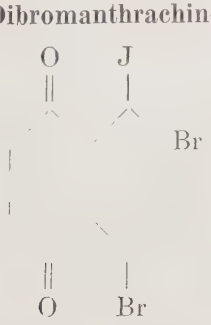
1) 0,1558 g Substanz ergaben 0,1963 g Ag Br
2) 0,1460 g „ „ 0,1809 g Ag Br.

$C_{14} H_5 O_2 Br_3 = 444{,}92.$

Berechnet:	Gefunden:
Br 53,90%	1) 53,62%
	2) 52,73%.

Da ich auf diese Weise nicht in den Besitz von reinem Tribromanthrachinon kommen konnte, versuchte ich auch hier wie beim 1-Amino-2-Bromanthrachinon die Aminogruppe statt gegen Brom nunmehr gegen Jod auszutauschen. Da die Reaktion ohne Anwesenheit von Kupfersalz vor sich geht, wird nach diesem Verfahren nicht nur der zeitraubende Extraktionsprozeß erspart, sondern sofort ein reines Produkt erzielt. Ich verfuhr dabei wie folgt:

1-Jod-2-4-Dibromanthrachinon.



Die durch Diazotieren von 3 Gramm 1-Amino-2-4-Dibromanthrachinon in konzentrierter Schwefelsäure erhaltene Lösung des Diazosulfates wird, wegen der Schwerlöslichkeit des Diazosulfates in Wasser, direkt in eine Auflösung von 5 Gramm Jodkalium in 300 ccm Wasser eingegossen und dann gelinde erwärmt, bis aller Stickstoff weggegangen ist. Nach dem Erkalten wird das ausgeschiedene, braune Reaktionsprodukt abfiltriert, mit Alkohol und Äther gewaschen und hierauf aus Eisessig, Nitrobenzol oder Trichloräthylen umkristallisiert. Das reine Produkt scheidet sich in Form wohlausgebildeter, langer, roter Kristallnadeln ab, die bei 171° schmelzen.

Analyse:

1) 0,1503 g Substanz ergaben 0,1862 g Halogensilber
2) 0,1428 g „ „ 0,1768 g Halogensilber.

$C_{14} H_5 O_2 Br_2 J = 491{,}81.$

Berechnet:	Gefunden:
Halogen 58,31%	1) 58,16%
	2) 58,12%.

Versuche mit 1-Amino-2-Brom-4-p-Toluidoanthrachinon.

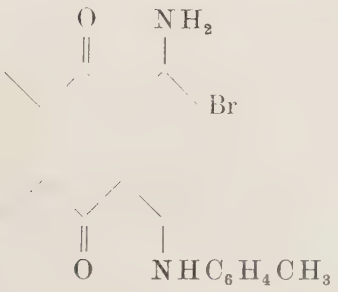
Zur Fortsetzung meiner Untersuchungen über die Merkaptane der Anthrachinonreihe wurde mir von den Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., in Elberfeld in entgegenkommendster Weise ein weiteres Ausgangsmaterial, das 1-Amino-2-Brom-4-p-Toluidoanthrachinon überlassen.

Ganz allgemein habe ich bei den bis jetzt unternommenen Versuchen, die ich noch weiter fortführen werde, den Eindruck gewonnen, daß dieses Material bedeutend reaktionsfähiger

ist, als das soeben durch seine Derivate gekennzeichnete 1-Amino-2-4-Dibromanthrachinon. Der Eintritt der Toluidogruppe in die durch intensivste Färbung ausgezeichnete 4-Stellung hat in dem Anthrachinonmolekül eine Färbung nach Tiefblau hervorgerufen.

Das Ausgangsmaterial

1-Amino-2-Brom-4-p-Toluidoanthrachinon,



wie es von der Fabrik zur Verfügung gestellt wird, bildet einen amorphen, tiefblau gefärbten Stoff. Zu seiner Reinigung wird es zweimal aus Eisessig oder Nitrobenzol umkristallisiert. und so in Form feiner, violettglänzender Nadeln, die bei 233° schmelzen, gewonnen. Das reine Produkt ist in Pyridin und Schwefelkohlenstoff noch gut löslich, fast unlöslich dagegen in Alkohol und Äther.

Analyse:

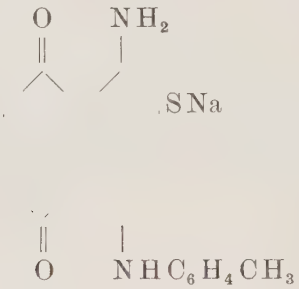
1) 0,1325 g Substanz ergaben 0,0606 g Ag Br
2) 0,1609 g „ „ 0,0749 g Ag Br.

$C_{21} H_{15} O_2 N_2 Br = 407{,}06.$

Berechnet:	Gefunden:
Br 19,64%	1) 19,46%
	2) 19,81%.

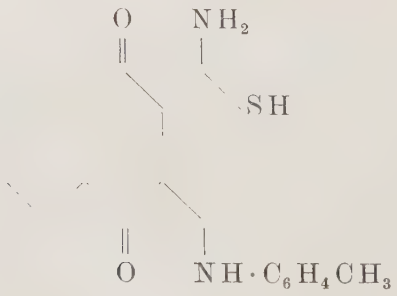
Den so in reiner Form zugänglichen Stoff habe ich in folgender Weise verarbeitet:

1-Amino-2-Natriummerkaptid-4-p-Toluidoanthrachinon.



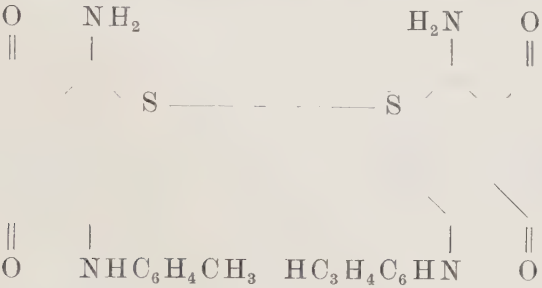
8 g Ausgangsmaterial ließ ich in einer Auflösung von 10 g kristallisiertem Natriumsulfid in 150 ccm Alkohol etwa zwei Stunden am Rückflußkühler gelinde kochen. Nach dieser Zeit hat die entstandene Lösung eine violette, rotstichige Farbe angenommen, und tritt eine Änderung der Farbe nicht mehr ein. Von dem geringen Rückstande filtrierte ich heiß. Die so gewonnene Merkaptidlösung wird jeweils sofort zu einem der nachfolgend beschriebenen Versuche verwendet. Bei längerem Stehen tritt Oxydation zum Disulfid ein.

1-Amino-2-Merkaptan-4-p-Toluidoanthrachinon.



Fügt man zur Merkaptidlösung verdünnte Essigsäure, so scheidet sich das Merkaptan als amorpher, violetter Niederschlag aus, der bei 268° schmilzt. Der Übergang zum Disulfid erfolgt an der Luft ziemlich rasch. Von einer Analyse des Merkaptans mußte ich daher Abstand nehmen.

1-Amino-2-Disulfid-4-p-Toluidoanthrachinon.



Um das Disulfid zu gewinuen, versetzt man die frisch dargestellte Merkaptidlösung mit einer Auflösung von Ferricyankalium. Die Oxydation findet momentan statt. Das abgeschiedene, blaue Produkt wird abfiltriert, auf Tontellern getrocknet, und hierauf mit Schwefelkohlenstoff im Soxhlet-Apparat extrahiert, bis das Lösungsmittel ungefärbt abläuft. Schwefel und Reste nicht oxydierten Merkaptans werden so dem Rohprodukt entzogen. Das auf diese Weise gereinigte Disulfid wird hierauf aus Pyridin kristallisiert, und bildet in analysenreinem Zustande kleine, dunkelblaue Kristallnadeln, die bei 282° schmelzen.

Analyse:

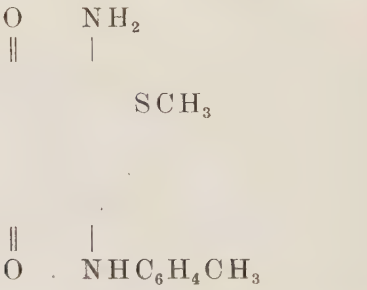
1) 0,1453 g Substanz ergaben 0,1011 g $BaSO_4$
2) 0,1559 g „ „ 0,1001 g $BaSO_4$.

$C_{42}H_{30}O_4N_4S_2 = 718{,}42.$

Berechnet:	Gefunden:
S 8,93%	1) 9,56%
	2) 8,82%.

Um festzustellen, ob auch dieses Disulfid beim Erhitzen eine Veränderung erleidet, habe ich dasselbe sowohl im Trockenschrank wie im Bombenrohre bis zu seinem Schmelzpunkt erhitzt, und die jeweiligen Produkte der Analyse unterworfen. Eigentümlicherweise blieb dieses Disulfid, genau wie die Disulfide der nichtsubstituierten Anthrachinone, beständig, und ich konnte nicht wahrnehmen, daß irgend eine Veränderung mit ihm vorgegangen war. Es war weder ein Monosulfid noch ein Trisulfid gebildet, noch auch Schwefel abgespalten worden.

2-Thiomethyläther des 1-Amino-4-p-Toluidoanthrachinons.



Versetzt man die heiße Natriummerkaptidlösung tropfenweise mit einem geringen Überschuß an Jodmethyl, so fällt sofort ein blauer, kristallinischer Niederschlag aus. Nach dem Erkalten wird abfiltriert und das Rohprodukt mit viel heißem Wasser gewaschen.

Das trockene Produkt wird aus Nitrobenzol einmal umkristallisiert, und bildet dann große, dunkelblaue, glänzende Tafeln, die bei 225° schmelzen.

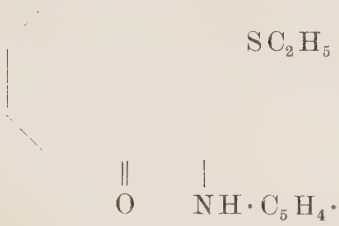
Analyse:

1) 0,1256 g Substanz ergaben 0,0773 g $BaSO_4$
2) 0,1426 g „ „ 0,0894 g $BaSO_4$.

$C_{22}H_{18}O_2N_2S = 374{,}23$

Berechnet:	Gefunden:
S 8,57%	1) 8,45%
	2) 8,61%.

2-Thioäthyläther des 1-Amino-4-p-Toluidoanthrachinons.



Die Bildung dieses Thioäthers verläuft normal und analog der des Thiomethyläthers. Auch hier fällt das Rohprodukt sofort als kristallinischer Niederschlag. Aus Nitrobenzol, in dem das Produkt ziemlich leicht löslich ist, wird der Äther in glänzenden, blauen Täfelchen gewonnen, die bei 178° schmelzen.

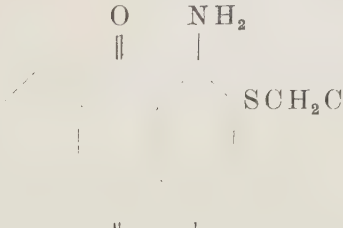
Analyse:

1) 0,1491 g Substanz ergaben 0,0885 g $BaSO_4$
2) 0,1127 g „ „ 0,0657 g $BaSO_4$.

$C_{23}H_{20}O_2N_2S = 388{,}25$

Berechnet:	Gefunden:
S 8,26%	1) 8,15%
	2) 8,01%.

2-Thiobenzyläther des 1-Amino-4-p-Toluidoanthrachinons.



Läßt man zur heißen Merkaptidlösung tropfenweise etwas mehr als die theoretisch erforderliche Menge Benzylchlorid zufließen, so scheidet sich der Thiobenzyläther sofort aus, und die Lösung erstarrt zu einem Kristallbrei. Nach dem Filtrieren wird mit viel heißem Wasser und dann mit Alkohol und Äther gewaschen. Das Rohprodukt, das in fast allen Solventien etwas löslich ist, wird zweckmäßig zweimal aus Nitrobenzol umkristallisiert. Es werden lange, blaue, tafelförmige Kristalle gewonnen, die bei 181° schmelzen.

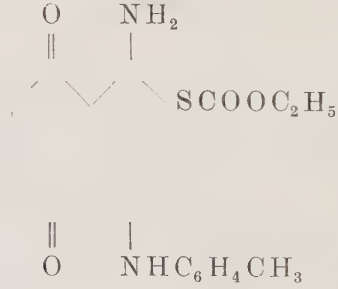
Analyse:

1) 0,1474 g Substanz ergaben 0,0789 g $BaSO_4$
2) 0,1223 g „ „ 0,0647 g $BaSO_4$.

$C_{28}H_{22}O_2N_2S = 450{,}27$

Berechnet:	Gefunden:
S 7,12%	1) 7,35%
	2) 7,27%.

2-Thiokohlensäureester des 1-Amino-4-p-Toluidoanthrachinons.



Zur Gewinnung dieses Thioäthers wird die eiskalte Merkaptidlösung mit der berechneten Menge Chlorkohlensäureester versetzt. Das Gemisch erstarrt sofort kristallinisch. Das filtrierte, mit Wasser gut gewaschene Rohprodukt wird aus Aceton umkristallisiert, aus dem es sich in Form blauer, kleiner Kristallnadeln abscheidet. Der in fast allen Lösungsmitteln leicht lösliche Stoff schmilzt bei 142°.

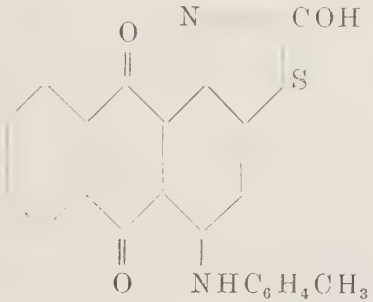
Analyse:

1) 0,1478 g Substanz ergaben 0,0800 g $BaSO_4$
2) 0,1257 g „ „ 0,0687 g $BaSO_4$.

$C_{24}H_{20}O_4N_2S = 432{,}25$

Berechnet:	Gefunden:
S 7,42%	1) 7,44%
	2) 7,51%.

1-2-Oxythiazol des 4-p-Toluidoanthrachinons.



Kocht man den eben beschriebenen Monothiokohlensäureester mit Eisessig oder mit alkoholischem Kali und säuert nachher an, so wird auch in diesem Falle, analog den Beobachtungen am früher erwähnten 1-Amino-2-Thiokohlensäureester, nicht die freie Thiokohlensäure gewonnen, sondern es findet unter Austritt von Wasser sofort Kondensation statt zum Oxythiazol, bzw. zum Hydroketothiazol. Das chemische Verhalten des gewonnenen Stoffes läßt auch hier darauf schließen, daß ein Hydroketothiazol vorliegt.

Praktisch wird diese Verbindung dadurch erhalten, daß man den Thiokohlensäureester kurze Zeit in Eisessig aufkocht und das Reaktionsgemisch dann zum Erkalten stehen läßt. Aus der kalten Lösung scheiden sich kleine Kristallnadeln ab. Nach dem Abfiltrieren werden aus der Mutterlauge mit Wasser weitere Anteile gewonnen. Durch Kri-

stallisation aus Eisessig wird ein aus feinen, blaugefärbten Nadeln bestehendes, reines Produkt erhalten, das bei 255° schmilzt.

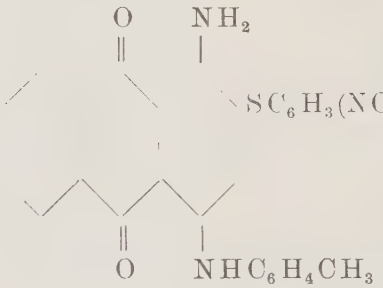
Analyse:

1) 0,1112 g Substanz ergaben 0,0657 g $BaSO_4$
2) 0,0957 g „ „ 0,0564 g $BaSO_4$.

$C_{22}H_{14}O_3N_2S = 386,20$

Berechnet:	Gefunden:
S 8,30%	1) 8,12%
	2) 8,10%.

2-Thio-dinitrophenyläther des 1-Amino-4-p-Toluido-anthrachinons.



Fügt man zur heißen Lösung des 1-Amino-2-Natriummerkaptid-4-p-Toluidoanthrachinons tropfenweise eine alkoholische Auflösung von 1-3-4-Dinitrochlorbenzol, so tritt Grünfärbung der Lösung ein, und es scheidet sich ein brauner Niederschlag ab. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Äther wird aus Eisessig kristallisiert. Der reine Äther bildet kleine, dunkelbraun gefärbte Kristalle, die bei 180,5° schmelzen.

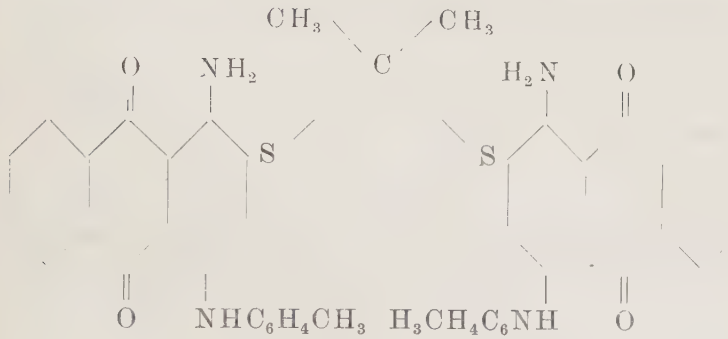
Analyse:

1) 0,1382 g Substanz ergaben 0,0598 g $BaSO_4$

$C_{27}H_{18}O_6N_4S = 526,25$

Berechnet:	Gefunden:
S 6,09%	5,95%.

2-Dimethylmerkaptol des 1-Amino-4-p-Toluidoanthrachinons.



Im Gegensatz zum 1-Amino-2-Merkaptan bildet das 2-Merkaptan des 1-Amino-4-p-Toluidoanthrachinons mit Aceton ein normales Kondensationsprodukt, indem das Karbonylsauerstoffatom mit je einem Wasserstoffatom aus der Sulfhydrylgruppe zweier Merkaptanmoleküle als Wasser austritt.

Um das Merkaptol darzustellen, versetzt man die Lösung von 3 g Merkaptid in 50 ccm Alkohol mit 20 g Aceton und leitet unter dauernder Kühlung trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung ein. Hierbei geht das zuerst ausgeschiedene, blaue Merkaptan mit grüner Farbe wieder in Lösung. Von dem geringen, unveränderten Reste wird abfiltriert und die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird gut mit Wasser gewaschen und aus Eisessig, worin er leicht löslich ist, umkristallisiert. Das reine Produkt ist tief schwarz gefärbt und zeigt undeutliche, kristallinische Beschaffenheit. Es schmilzt bei 202°.

Analyse:

1) 0,1350 g Substanz ergaben 0,0855 g $BaSO_4$
2) 0,1464 g „ „ 0,0915 g $BaSO_4$.

$C_{45}H_{36}O_4N_4S_2 = 760{,}47$

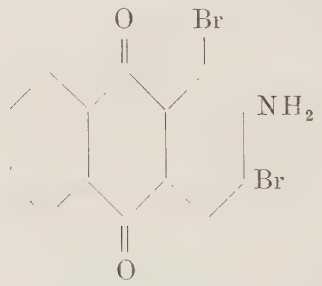
Berechnet:	Gefunden:
S 8,43%	1) 8,70%
	2) 8,59%.

Versuche mit 2-Amino-1-3-Dibromanthrachinon.

Den Ergebnissen meiner Untersuchungen über die Merkaptane der Anthrachinonreihe möchte ich noch einige Resultate beifügen, die ich von einem vierten, mir ebenfalls von den Elberfelder Farbwerken überlassenen Grundstoff ausgehend erzielen konnte, dem 2-Amino-1-3-Dibromanthrachinon. Die hiermit angestellten Versuche habe ich noch nicht völlig abgeschlossen und füge daher nur die bis jetzt gefundenen Tatsachen an.

Das Ausgangsmaterial,

2-Amino-1-3-Dibromanthrachinon,



wie es von den Farbwerken geliefert wird, stellt ein gelbrotes, amorphes Pulver dar, das zur Reinigung aus Pyridin umkristallisiert wird, in dem es ziemlich leicht löslich ist. Es scheidet sich daraus in Form goldgelber Nadeln ab, die bei 245° schmelzen.

Der so gewonnene, reine Stoff ist auch in Eisessig, Nitrobenzol, Trichloräthylen leicht löslich, sehr schwer dagegen in Alkohol.

Nach meinen bisherigen Erfahrungen nahm ich an, daß es mir ohne Schwierigkeiten gelingen würde, durch Kochen mit Schwefelnatrium die beiden Bromatome in der 1- und 3-Stellung gegen den Sulfhydrylrest auszutauschen. In dieser Erwartung sah ich mich alsbald getäuscht, und zwar nach zwei Richtungen hin:

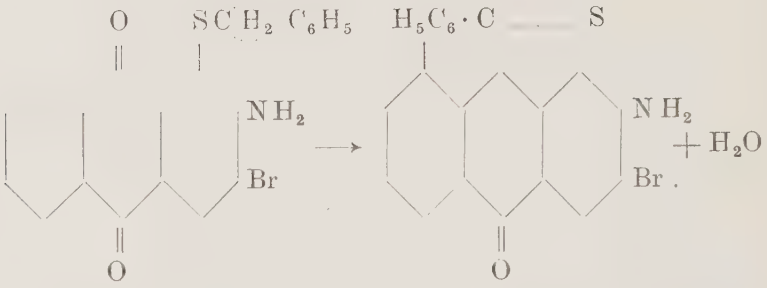
Einmal machte ich die Wahrnehmung, daß Schwefelnatrium nur sehr schwach einwirkt und daß selbst nach stundenlangem Kochen nur wenig Ausgangsmaterial sich mit ihm umsetzt. Ich machte daher den Versuch, mit Schwefelkalium die Einführung der Merkaptidgruppe zu erreichen. Die Resultate, die ich erzielte, befriedigten quantitativ erheblich besser, so daß ich zur Gewinnung der für die mannigfachsten Umsetzungen erforderlichen Merkaptidlösung fortan nur Schwefelkalium anwandte.

Die zweite Beobachtung war noch interessanter. Die ausgeführten Analysen ergaben, daß bei den Umsetzungen nicht b e i d e Bromatome, sondern nur das e i n e sich beteiligte. Dieses Resultat erfuhr auch dann in keiner Weise eine Änderung, als ich in der Annahme, daß längere Einwirkungsdauer der Alkalisulfide vielleicht auch das zweite Bromatom ersetzen könnte, tagelang unter Rückfluß kochte, oder das Schwefelalkali in der Bombe bei 200° einwirken ließ.

Eine Ausnahme von diesem durchweg beobachteten Verhalten werde ich weiter unten noch zu erwähnen haben.

Eine einwandfreie Feststellung, ob das Bromatom in der 1- oder in der 3-Stellung zum Austausch gelangt, ist mir jedoch gelungen. Ursprünglich habe ich angenommen, da die α-Merkaptane durch größere Reaktionsfähigkeit von den etwas beständigeren der β-Reihe sich auszeichnen, daß auf Grund dieses Allgemeinverhaltens anzunehmen sei, daß auch in meinem Falle das Bromatom in der 1-Stellung reagiert hat, während das in der 3-Stellung intakt geblieben ist.

Im Verlaufe der durchgeführten Versuche ist es mir nun geglückt, mit dem 1-Thiobenzyläther des 2-Amino-3-Bromanthrachinons, dessen Darstellung ich später beschreiben werde, eine Wasserabspaltung unter Ringschlußbildung zu erzielen.



Ich muß daher als sicher annehmen, daß für die Lagerung der Thiobenzylgruppe die 1-Stellung allein in Frage kommt, denn nur in dieser Stellung läßt sich der Austritt des einen Karbonylsauerstoffatoms mit den beiden Wasserstoffatomen der Methylengruppe unter Bildung eines Thiophenringes erklären. Eine in der 3-Stellung haftende Thiobenzylgruppe wäre einer Thiophenringbildung niemals fähig.

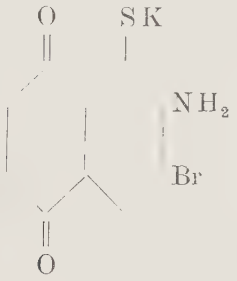
So darf ich denn wohl für alle Umsetzungen, bei denen nur ein Bromatom ausgetauscht wird, mit Sicherheit annehmen, daß das intakt gebliebene Bromatom die 3-Stellung innehat.

Allgemein ist über die nachstehend beschriebenen Reaktionen und deren Verlauf zu erwähnen, daß alle Rohprodukte stark durch Schwefel verunreinigt sind und zur Bildung von Schmieren neigen. Die Reinigung der gewonnenen Rohstoffe wurde stets durch Extraktion im Soxhletapparat mit Schwefelkohlenstoff vorgenommen. Trotz diesem mühsamen Reinigungsprozeß mußten doch einige Versuche als erfolglos vorerst aufgegeben werden, weil reine Produkte aus den Niederschlägen nicht zu gewinnen waren.

So versagte die Umsetzung des Kaliummerkaptides mit Dinitrochlorbenzol, mit Monochloressigsäure und mit Äthylenbromid, sowie auch die Darstellung des Rhodanides bis jetzt vollkommen.

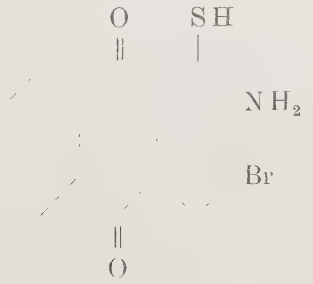
Es ist mir gelungen, folgende neue Stoffe zu gewinnen.

1-Kaliummerkaptid des 2-Amino-3-Bromanthrachinons.



Eine Lösung dieses Stoffes wird erhalten, wenn 5 g durch Kristallisation gereinigtes 2-Amino-1-3-Dibromanthrachinon, 3 g pulverisiertes Schwefelkalium und 200 ccm Alkohol auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt werden. Schon nach kurzer Zeit färbt sich die ursprünglich gelbe Lösung violett. Nach etwa 4 Stunden ist die Reaktion quantitativ zu Ende geführt. Da das Kaliummerkaptid in Alkohol schwer löslich ist, wird das Reaktionsgemisch mit 200 ccm heißem Wasser versetzt, nochmals aufgekocht und möglichst rasch filtriert.

1-Merkaptan-2-Amino-3-Bromanthrachinon.



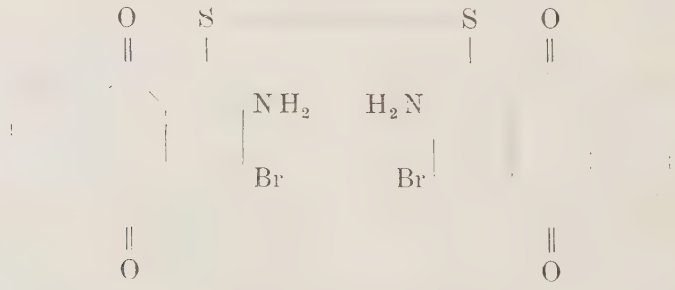
Versetzt man die tief violett gefärbte Merkaptidlösung mit verdünnten Säuren, so fällt sofort ein anfänglich gelb brauner, flockiger Niederschlag aus, der beim Stehen an der Luft in ein schmutziges Braungelb übergeht. Die Oxydation zum Disulfid erfolgt auch hier so rasch, daß analysenreines Material nicht isoliert werden kann.

Ausfärbung:

Wird ein gut ausgekochter Wollstreifen in einem — wie schon beschrieben hergerichteten — Färbebad etwa eine Stunde lang zu gelindem Sieden erhitzt, so nimmt er eine einheitliche, gelbbraune Farbe an.

Das freie 1-Merkaptan färbt — wie anfänglich schon erwähnt — die tierische Faser rein gelb an. Es wäre zu erwarten gewesen, daß der Einfluß der auxochromen Amidogruppe in der 2-Stellung eine weit stärkere Vertiefung der Färbung hervorrufen würde, als es tatsächlich der Fall ist. Das in der 3-Stellung befindliche Bromatom kann, da Brom weder chromophoren noch auxochromen Charakter besitzt, die Färbung nicht beeinflussen. Die von lichtem Hellgelb nur zum Braungelb vertiefte Farbe muß daher einigermaßen überraschen.

1-Disulfid-2-Amino-3-Bromanthrachinon.



Das Disulfid entsteht durch Einwirkung von 10%iger Ferricyankaliumlösung auf die heiße Kaliummerkaptidlösung.

Das Rohprodukt fällt sofort quantitativ in gelben Flocken aus.

Ein bedeutend reineres Disulfid wird erhalten, wenn man durch die andauernd auf 70° erwärmte Kaliummerkaptidlösung einen mäßigen Luftstrom saugt. Der ausgeschiedene Stoff wird abfiltriert und mehrmals aus Pyridin umkristallisiert. Er bildet gelbe Blättchen, die bei 264° unter Zersetzung schmelzen.

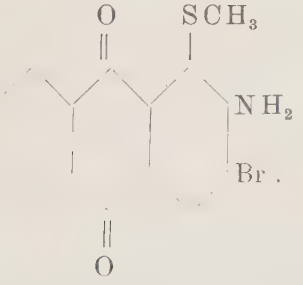
Analyse:

1) 0,1694 g Substanz ergaben 0,1184 g $BaSO_4$
2) 0,1208 g „ „ = 0,0674 g AgBr.

$C_{28} H_{14} O_4 S_2 N_2 Br_2 = 666{,}11.$

Berechnet:	Gefunden:
S 9,63%	1) 9,60%
Br 24,00%	2) 23,74%.

1-Thiomethyläther des 2-Amino-3-Bromanthrachinons.



Versetzt man die heiße Kaliummerkaptidlösung tropfenweise mit der berechneten Menge Jodmethyl, so schlägt die violette Farbe in braun um. Fügt man sofort das gleiche Volumen heißen Wassers zu, so fällt der Methyläther kristallinisch aus. Nach dem Erkalten wird der Niederschlag auf der Nutsche abgesogen, mit heißem Wasser und Alkohol gut nachgewaschen und dann im Trockenschrank bei 80° getrocknet. Hierauf zieht man das Produkt mehrfach mit kaltem Schwe-

felkohlenstoff aus, und kristallisiert schließlich öfters aus Alkohol, Eisessig oder Pyridin um.

Der reine Äther bildet lange, rotbraune Nadeln, die bei 196° schmelzen.

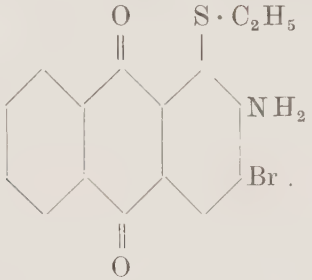
Analyse:

1) 0,2404 g Substanz ergaben 0,1658 g $BaSO_4$
2) 0,3104 g „ „ 0,1674 g AgBr.

$C_{15}H_{10}O_2SNBr = 348{,}08$

Berechnet:	Gefunden:
S 9,21%	9,47%
Br 22,96%	22,95%.

1-Thioäthyläther des 2-Amino-3-Bromanthrachinons.



Analog dem Thiomethyläther wird der Thioäthyläther erhalten, wenn man zur heißen Kaliummerkaptidlösung Jodäthyl zufügt. Nach dem Entfernen des Schwefels kristallisiert man das Rohprodukt mehrmals aus Alkohol oder Eisessig um. Die langen, rotgelben Nadeln schmelzen bei 128°.

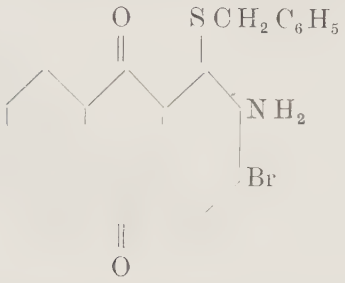
Analyse:

1) 0,1740 g Substanz ergaben 0,1142 g $BaSO_4$
2) 0,2038 g „ „ 0,1054 g AgBr.

$C_{16}H_{12}O_2SNBr = 362{,}10.$

Berechnet:	Gefunden:
S 8,86%	9,02%
Br 22,07%	22,01%.

1-Thiobenzyläther des 2-Amino-3-Bromanthrachinons.



Fügt man zur wäßrig-alkoholischen Lösung des Kaliummerkaptides in der Wärme die theoretisch erforderliche Menge Benzylchlorid und setzt sofort etwa 200 ccm heißen Wassers hinzu, so fällt ein gelber, flockiger Niederschlag. Nach gutem Auswaschen und der üblichen Behandlung mit kaltem Schwefelkohlenstoff kristallisiert man aus Alkohol um, und erhält den reinen Thioäther in Form goldgelber Blättchen, die bei 187° schmelzen.

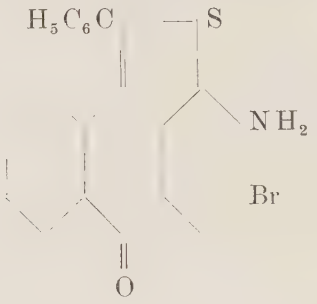
Analyse:

1) 0,1462 g Substanz ergaben 0,0778 g $BaSO_4$
2) 0,1242 g „ „ 0,0552 g AgBr.

$C_{21}H_{11}O_2SNBr$ — 424,11.

Berechnet:	Gefunden:
S 7,56%	7,31%
Br 18,84%.	18,91%.

1-9-Phenylthiophen des 2-Amino-3-Bromanthrachinons.



Zur Darstellung des Phenylthiophens erhitzt man 2 g Thiobenzyläther mit 50 ccm Eisessig am Rückflußkühler während dreier Stunden. Aus der erkaltenden Lösung scheidet sich das Rohprodukt direkt in kristallinischer Form aus. Aus Eisessig umkristallisiert, gewinnt man das Thiophen als schöne, grüne Kristallnadelbüschel. Das reine Phenylthiophen schmilzt bei 188°.

Die Entstehung dieses Stoffes ist ein Beweis dafür, daß das reagierende Bromatom sich in 1-Stellung befindet.

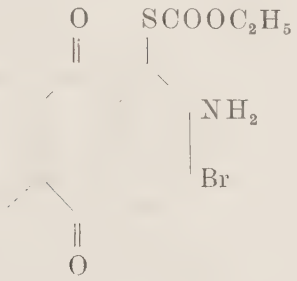
Analyse:

1) 0,1012 g Substanz ergaben 0,0564 g $BaSO_4$
2) 0,1008 g „ „ 0,0456 g AgBr
3) 0,1062 g „ „ 0,0494 g AgBr.

$C_{21}H_{12}OSNBr = 406{,}10.$

Berechnet:	Gefunden:
S 7,90%	1) 7,66%
Br 19,68%	2) 19,25%
	3) 19,80%.

1-Thiokohlensäureäthylester des 2-Amino-3-Brom-anthrachinons.



Kühlt man die frisch dargestellte Kaliummerkaptidlösung mit Eis ab — während man gleichzeitig zur Vermeidung von Disulfidbildung einen lebhaften Strom von Wasserstoff durch die Flüssigkeit schickt — und fügt dann tropfenweise etwas mehr als die theoretisch erforderliche Menge Chlorkohlensäureäthylester zu, so fällt das Reaktionsprodukt in grünen Flocken aus. Nach dem Filtrieren, Auswaschen und Trocknen wird wie üblich mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen und der Rückstand aus Nitrobenzol umkristallisiert.

Die reine Substanz bildet grüne Nädelchen, die oberhalb 350° schmelzen.

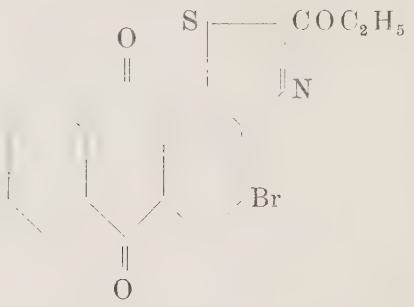
Analyse:

1) 0,1864 g Substanz ergaben 0,0858 g Ag Br.

$C_{17}H_{12}O_4SNBr = 406{,}10.$

Berechnet:	Gefunden:
Br 19,68%	19,59%.

1-2-Oxäthylthiazol des 3-Bromanthrachinons.



Erhitzt man 2 g Thiokohlensäureester mit 100 ccm Eisessig oder Essigsäureanhydrid einige Stunden am Rückflußkühler, so findet nur Austritt eines Moleküls Wasser statt unter Bildung eines Thiazolringschlusses. Merkwürdigerweise wird die Äthylgruppe unter den gewählten Versuchsbedingungen nicht abgespalten.

Nach dem Erkalten erhält man schöne, grüne Nadeln, die, aus Eisessig nochmals umkristallisiert, oberhalb 350° schmelzen.

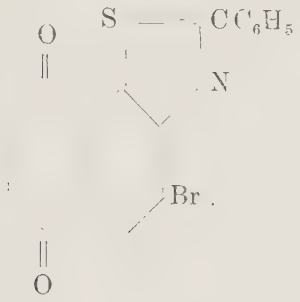
Analyse:

1) 0,1166 g Substanz ergaben 0,0714 g $BaSO_4$
2) 0,1890 g „ „ 0,0908 g AgBr
3) 0,1578 g „ „ 0,0768 g AgBr.

$C_{17}H_{10}O_3SNBr = 388{,}08.$

Berechnet:	Gefunden:
S 8,26%	1) 8,41%
Br 20,59%	2) 20,45%
	3) 20,71%.

1-2-Phenylthiazol des 3-Bromanthrachinons.



Wie ich früher bei den 1-Amino-2-Thioalkylestern schon erwähnt habe, erleiden dieselben beim Erhitzen mit Benzoylchlorid eine eigenartige Veränderung derart, daß primär wohl eine Benzoylaminverbindung gebildet wird, aus der mit der Thioalkylgruppe unter Austritt von einem Molekül Alkohol ein Phenylthiazol entsteht.

Diese Reaktion läßt sich auch mit den 1-Thioalkylverbindungen des 2-Amino-3-Bromanthrachinons durchführen.

Man verfährt dabei wie folgt:

2 g Thiomethyläther werden mit 50 ccm Benzoylchlorid zum Sieden erhitzt. Die Umsetzung erfolgt sofort unter lebhaftem Aufschäumen des Reaktionsgemisches. Man erhitzt noch etwa 10 Minuten weiter zu gelindem Sieden und filtriert rasch ab. Beim Erkalten fällt aus dem Filtrat das Phenylthiazol in grünen Kristallblättchen aus. Nach dem Filtrieren wird mit Alkohol nochmals gut gewaschen und dann aus Pyridin umkristallisiert. Das reine Produkt schmilzt bei 308°.

Analyse:

1) 0,2280 g Substanz ergaben 0,1268 g $BaSO_4$
2) 0,2014 g „ „ 0,1132 g $BaSO_4$.

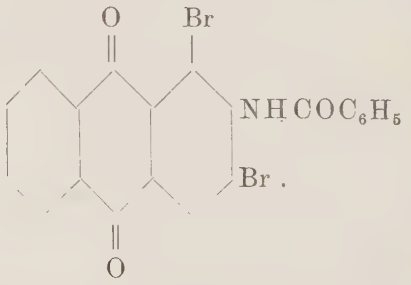
$C_{21}H_{10}O_2NSBr = 420{,}08.$

Berechnet:	Gefunden:
S 7,63%	1) 7,64%
	2) 7,72%.

Wie ich durch die eben beschriebenen Versuche dargetan habe, läßt sich das in 3-Stellung befindliche Bromatom im 1-3-Dibrom-2-Aminoanthrachinon durch Erhitzen mit Schwefelalkalien nicht gegen die Sulfhydrylgruppe austauschen.

Ein Ersatz beider Bromatome ist mir jedoch gelungen, als ich auf das in der Amidogruppe acetylierte oder benzoylierte Ausgangsmaterial Thiophenol in alkalischer Lösung einwirken ließ. Die Umsetzung verlief dabei ohne jede Schwierigkeit, versagte jedoch bis jetzt, wenn die Reaktion bei nichtsubstituierter Aminogruppe angestellt wurde.

2-Monobenzoylamino-1-3-Dibromanthrachinon.



5 g durch Kristallisation gereinigtes 2-Amino-1-3-Dibromanthrachinon werden in 25 ccm Benzoylchlorid unter Erwärmen gelöst. Man läßt die Lösung noch etwa 10 Minuten bei lebhaftem Sieden und filtriert dann rasch ab. Nach dem Erkalten hat sich das Benzoylamin in guter Ausbeute kristallinisch abgeschieden. Der Niederschlag wird abgesogen, mit Alkohol gewaschen und aus Eisessig umkristallisiert. Der reine Stoff bildet hellgrüne, feine Nadeln, die bei 246° schmelzen.

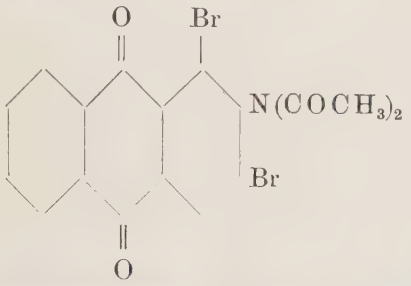
Analyse:

1) 0,1172 g Substanz ergaben 0,0908 g Ag Br
2) 0,2042 g „ „ 0,1580 g Ag Br.

$C_{21}H_{11}O_3Br_2N = 484{,}94.$

Berechnet:	Gefunden:
Br 32,96%	1) 32,97%
	2) 32,93%.

2-Diacetylamino-1-3-Dibromanthrachinon.



Werden 5 g Ausgangsmaterial mit 75 ccm Essigsäureanhydrid 2 Stunden lang unter Rückfluß erhitzt, so treten in die Amidogruppe zwei Acetylreste ein. Die ursprünglich hellgelbe Lösung färbt sich dabei braungrün. Man filtriert heiß. Beim Erkalten fällt das Produkt kristallinisch aus. Durch Umkristallisieren aus Eisessig wird der reine, bei 205° schmelzende Stoff gewonnen. Er bildet grüne Kristallblättchen.

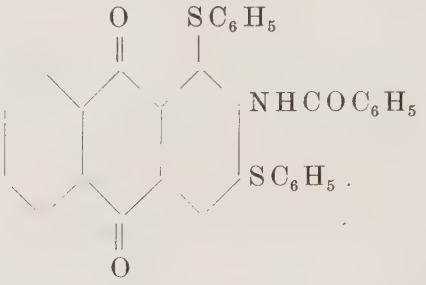
Analyse:

1) 0,3458 g Substanz ergaben 0,2788 g Ag Br
2) 0,3682 g „ „ 0,2970 g Ag Br.

$C_{18}H_{11}O_4Br_2N = 464{,}94.$

Berechnet:	Gefunden:
Br 34,38%	1) 34,31%
	2) 34,33%.

2-Monobenzoylamino-1-3-Dithiophenylanthrachinon.



2 g Monobenzoylamino-1-3-Dibromanthrachinon, 1 g Thiophenol, 40 ccm 10%iges alkoholisches Kali und 60 ccm Alkohol werden drei Stunden unter Rückfluß erhitzt, die noch heiße Lösung mit Eisessig angesäuert und sofort in 300 ccm kalten Wassers eingegossen. Das ausgefällte, gelbe Produkt wird abfiltriert, mit heißem Wasser und Alkohol gewaschen, getrocknet, dann mit Schwefelkohlenstoff extrahiert und schließlich aus Eisessig umkristallisiert.

Das reine Produkt bildet lange, rotgelbe Nadeln, die bei 216° schmelzen.

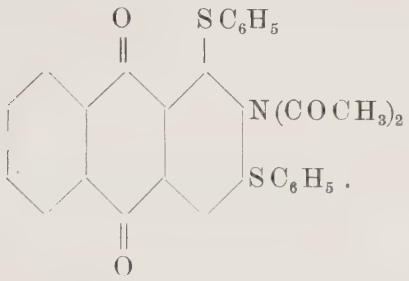
Analyse:

1) 0,1154 g Substanz ergaben 0,0968 g $BaSO_4$
2) 0,1216 g „ „ 0,1054 g $BaSO_4$
3) 0,0994 g „ „ 0,0850 g $BaSO_4$.

$C_{33}H_{21}O_3S_2N = 543{,}32.$

Berechnet:	Gefunden:
S 11,81%	1) 11,52%
	2) 11,91%
	3) 11,75%.

2-Diacetylamino-1-3-Dithiophenylanthrachinon.



Die Darstellung dieses Stoffes erfolgt ganz analog dem 2-Monobenzoylamino-1-3-Dithiophenylanthrachinon.

Das aus Alkohol kristallisierte Rohprodukt bildet derbe, dunkelrote Kristalle, die bei 225° schmelzen.

Analyse:

1) 0,1012 g Substanz ergaben 0,0926 g $BaSO_4$
2) 0,1058 g „ „ 0,0934 g $BaSO_4$.

$C_{30} H_{21} O_4 S_2 N = 523{,}32.$

Berechnet:	Gefunden:
S 12,26%	1) 12,57%
	2) 12,13%.

Übersicht über die in vorliegender Arbeit beschriebenen, neu dargestellten Stoffe.

Ausgangsmaterial 1-Amino-2-Bromanthrachinon.

1-Amino-2-Natriummerkaptid.
1-Amino-2-Merkaptan.
1-Amino-2-Disulfid.
1-Amino-2-Thiomethyläther.
1-Diacetylamino-2-Thiomethyläther.
1-Benzoylamino-2-Thiomethyläther.
1-Amino-2-Thioäthyläther.
1-Benzoylamido-2-Thioäthyläther.
1-Amino-2-Thiobenzyläther.
1-Amino-2-Thio-p-Tolyläther.
1-Amino-2-Thiophenyläther.
1-Amino-2-Thio-Dinitrophenyläther.
1-Amino-2-Dithioglycoläther.
1-Amino-2-Dithioacetylenäther.
1-Amino-2-Rhodananthrachinon.
1-Rhodan-2-Bromanthrachinon. (Versuch.)
1-Rhodan-2-Thiomethyläther.
1-Kaliummerkaptid-2-Thiomethyläther.
2-Methyläther des Dithioalizarins.
1-Disulfid des 2-Thiomethyläthers.
Dimethyläther des Dithioalizarins.
1-Äthyl-2-Methyläther des Dithioalizarins.
1-Benzyl-2-Methyläther des Dithioalizarins.
Thiazolverbindung aus dem 1-Rhodan-2-Thiomethyläther.

1-2-Anthrachinonphenylthiazol.
1-Benzylidenaminoanthrachinon.
1-Amino-2-Thiokohlensäureester.
1-2-Anthrachinonylthiazol.
1-Amino-2-Thioglycolsäureester.
Anthrachinondihydrothiazin.
1-2-Anthrachinonthiazolmerkaptan.
Methyläther des 1-2-Anthrachinon-Thiazolmerkaptans.
1-2-Anthrachinon-Hydrodimethylthiazol.
Di-1-Amino-2-Monosulfid.
Di-1-Amino-2-Trisulfid.
Anthrachinonyl-1-2-Diazosulifd.
1-Jod-2-Bromanthrachinon.
Diphenyläther des Dithioalizarins.

Ausgangsmaterial 1-Amino-2-4-Dibromanthrachinon.
1-Amino-2-4-Dimerkaptan.
1-Amino-2-Mono-4-Disulfid.
1-Amino-2-4-Dithiomethyläther.
1-Amino-2-4-Dithioäthyläther.
1-Amino-2-4-Dithiobenzyläther.
1-Amino-2-4-Dithioglycoläther.
1-2-4-Tribromanthrachinon.
1-Jod-2-4-Dibromanthrachinon.

Ausgangsmaterial 1-Amino-2-Brom-4-p-Toluidoanthrachinon.
1-Amino-2-Natriummerkaptid-4-p-Toluidoanthrachinon.
1-Amino-2-Disulfid-4-p-Toluidoanthrachinon.
2-Thiomethyläther des 1-Amino-4-p-Toluidoanthrachinons.
2-Thioäthyläther des 1-Amino-4-p-Toluidoanthrachinons.
2-Thiobenzyläther des 1-Amino-4-p-Toluidoanthrachinons.
2-Thiokohlensäureester des 1-Amino-4-p-Toluidoanthrachinons.
1-2-Oxythiazol des 4-p-Toluidoanthrachinons.

2-Thio-Dinitrophenyläther des 1-Amino-4-p-Toluidoanthrachinons.
2-Dimethylmerkaptol des 1-Amino-4-p-Toluidoanthrachinons.

Ausgangsmaterial 2-Amino-1-3-Dibromanthrachinon.
1-Kaliummerkaptid des 2-Amino-3-Bromanthrachinons.
1-Merkaptan-2-Amino-3-Bromanthrachinon.
1-Disulfid-2-Amino-3-Bromanthrachinon.
1-Thiomethyläther des 2-Amino-3-Bromanthrachinons.
1-Thioäthyläther des 2-Amino-3-Bromanthrachinons.
1-Thiobenzyläther des 2-Amino-3-Bromanthrachinons.
1-9-Phenylthiophen des 2-Amino-3-Bromanthrachinons.
1-Thiokohlensäureäthylester des 2-Amino-3-Bromanthrachinons.
1-2-Oxäthylthiazol des 3-Bromanthrachinons.
1-2-Phenylthiazol des 3-Bromanthrachinons.
2-Monobenzoylamido-1-3-Dibromanthrachinon.
2-Diacetylamino-1-3-Dibromanthrachinon.
2-Monobenzoylamino-1-3-Dithiophenylanthrachinon.
2-Diacetylamino-1-3-Dithiophenylanthrachinon.

Auch an dieser Stelle gedenke ich dankbar der Förderung, welche Herr Professor Gattermann meinen Bestrebungen allzeit zuteil werden ließ, und spreche der verehrlichen Direktion der Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co. in Elberfeld, und besonders Herrn Direktor Dr. Rob. E. Schmidt für das in liebenswürdigster Weise überlassene Ausgangsmaterial meinen herzlichsten Dank aus.